



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI AGRARIA

Dipartimento di Biotecnologie Agrarie

TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN
SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

**CONTAMINANTI ALIMENTARI:
SOSTANZE MIGRANTI
DAGLI IMBALLAGGI**

Relatore

Prof. ssa GABRIELLA PASINI

Laureanda

GARBUIO ELENA

Matricola n. 569426

ANNO ACCADEMICO 2008 - 2009

A mio padre

Prefazione

L'imballaggio è un elemento indispensabile nel processo di produzione degli alimenti: crea cibi più convenienti facilitando il flusso dei prodotti alimentari, aumenta la shelf life dell'alimento assicurando la protezione da alterazioni fisiche, chimiche e microbiologiche ed esalta e promuove il prodotto favorendone l'acquisto.

Negli ultimi decenni, per andare incontro alla domanda dell'industria alimentare si è verificato un notevole sviluppo nell'imballaggio con l'utilizzo di differenti tipi di additivi, per migliorare le prestazioni dei materiali e l'introduzione di numerosi materiali sintetici, per il loro basso costo e la loro versatilità.

Tuttavia, l'imballaggio può rappresentare una sorgente di contaminazione a causa della migrazione di sostanze dai materiali d'imballaggio all'alimento con cui vengono a contatto. Per questo ha assunto una certa importanza nella sicurezza alimentare e le autorità competenti, a livello nazionale e a livello comunitario, hanno emesso una vasta legislazione al fine di controllare le contaminazioni pericolose e tutelare la salute dei consumatori.

Negli anni sono state condotte numerose ricerche sull'argomento, in particolare sulla migrazione degli additivi, dei residui e dei prodotti di neoformazione. Tali ricerche mirano a comprendere il meccanismo della migrazione, i fattori che la influenzano e a conoscere il comportamento di migrazione e la tossicità di ciascun migrante. La conoscenza dei fattori che influenzano il fenomeno

della migrazione permette un utilizzo del materiale d'imballaggio atto ad evitare la contaminazione dell'alimento, ad esempio la scelta del materiale più adatto per un certo alimento o delle condizioni di stoccaggio più idonee per un certo materiale. La conoscenza del comportamento e della tossicità di un migrante, invece, permette di stabilire il rischio per la salute umana e di fissare i limiti di migrazione e le condizioni di impiego di una certa sostanza.

Per lo studio della migrazione e il controllo di contaminazioni dannose sono fondamentali le attività analitiche che, in generale, hanno l'obiettivo di identificare i potenziali migranti e di determinarne il livello nei materiali e negli alimenti con i quali entrano in contatto. Tuttavia, a causa delle basse concentrazioni dei migranti e della complessità della matrice alimentare, le analisi di laboratorio sono molto lunghe e costose.

Per superare tali difficoltà le nuove procedure per la valutazione della migrazione si basano sulla teorica previsione della migrazione attraverso l'utilizzo di appositi modelli matematici.

Lo scopo di questo lavoro è presentare il fenomeno della migrazione nel campo dell'imballaggio alimentare e descrivere le principali sostanze contaminanti prestando particolare attenzione alla tossicità e alle metodologie per la scoperta e quantificazione.

Abstract

The packaging is an essential element in the food manufacture: it creates more convenient food by facilitating the flow of food, increases the shelf life of food while ensuring protection from physical, chemical and micro biological alterations and enhances and promotes the product encouraging the purchase.

In recent decades, to meet the demand of the food industry has been a significant development in the use of different types of additives, to improve the performance of materials and the introduction of many synthetic materials, for their low cost and their versatility.

However, the packaging may be a source of contamination as a result of substances migration from food contact materials. For this, it assumed a certain importance in food safety and the competent authorities, at national and EU level, have issued a wide legislation to control harmful contamination and protect the health of consumers.

During the last years many research were conducted about this subject, in particular on the migration of additives, residues and new-formation products. This research aimed at understanding the mechanism of migration, the factors affecting it and to know the behaviour of migration and toxicity of each migrant. Knowledge of the factors that influence the phenomenon of migration allows use of packaging material to avoid food contamination, such as choosing the most suitable material for a certain food or storage conditions more suitable for a certain material. Knowledge about

the behavior and toxicity of a migrant, however, allows to estimate the risk to human health and to set the limits of migration and the substances' conditions of use.

For the study of migration and control of harmful contamination are basically the analytical activities that, in general, are intended to identify potential migrants and to determine the level in materials and foodstuffs with whom they come into contact. However, due to low concentrations of migrants and the complexity of the food matrix, the laboratory tests are very time-consuming and costly.

To overcome these difficulties the new procedures for the evaluation of migration are based on theoretical prediction of migration through the use of special mathematical models.

The aim of this work is to present the phenomenon of migration in the field of food packaging and describe the main food contaminants, with particular attention to the toxicity and methodologies for the discovery and quantification.

Prefazione

Abstract

1. L'imballaggio alimentare

1.1. L'imballaggio e le sue funzioni

1.1.1. Funzioni tecniche

1.1.2. Funzioni di marketing

1.1.3. Altre funzioni dell'imballaggio alimentare

1.2. I materiali utilizzati nell'imballaggio alimentare

1.2.1. Il vetro

1.2.2. Gli imballaggi cellulosici

1.2.3. Gli imballaggi metallici

1.2.4. Le materie plastiche

1.3. Il mercato dell'imballaggio

2. La normativa italiana e comunitaria

2.1. Introduzione

2.2. I principi fondamentali comuni

2.3. La normativa comunitaria

2.3.1. Le disposizioni generali a livello comunitario

2.3.2. Le disposizioni specifiche a livello comunitario

2.4. La normativa italiana

2.4.1 Le disposizioni specifiche a livello nazionale

3. La migrazione

3.1. Introduzione

3.2. Il meccanismo di migrazione

3.3. Le categorie dei potenziali migranti

3.4. I fattori che influenzano la migrazione

4. Esempi di sostanze migranti

4.1. Introduzione

4.2. Gli additivi

4.2.1. I plastificanti

4.2.2. Gli stabilizzanti termici

4.2.3. Gli antiossidanti

4.2.4. Gli stabilizzanti della luce

4.3. I monomeri e gli oligomeri

4.3.1. Lo stirene

4.3.2. Il cloruro di vinile

4.3.3. Il caprolattame

4.3.4. Il bisfenolo A

4.3.5. Il bisfenolo A diglicidil etere

4.4. I contaminanti

4.4.1. I prodotti di decomposizione

4.4.2. Il benzene

4.4.3. Il naftalene

5. Esempi di modelli matematici predittivi

5.1. Introduzione

5.2. Le fasi della creazione di un modello matematico predittivo

5.3 I principali esempi di modelli matematici predittivi

Conclusioni

Bibliografia

Ringraziamenti

CAPITOLO 1

L'imballaggio alimentare

1.1 L'imballaggio e le sue funzioni

La definizione di imballaggio è riportata nel Decreto Legislativo 22/1997 (art. 35): è considerato il prodotto, composto di materiali di qualsiasi natura, adibito a contenere e proteggere le merci, a consentire la loro manipolazione e consegna e ad assicurare la loro presentazione. Gli imballaggi sono distinti in tre tipologie o categorie funzionali: imballaggio primario, secondario e terziario.

- Imballaggio primario

L'imballaggio primario, detto anche imballaggio di vendita o di presentazione, rappresenta l'unità di vendita destinata al consumatore finale. È posto a diretto contatto con il prodotto e ha la funzione di contenimento e di conservazione. Esempi sono la bottiglia dell'acqua o la scatola della pasta.

- Imballaggio secondario

L'imballaggio secondario, o imballaggio multiplo, costituisce un raggruppamento di un certo numero di unità di vendita destinato al consumatore finale o al rivenditore. Non è posto a diretto contatto con il prodotto, ma con il contenitore primario e la sua funzione è proteggere il prodotto durante l'immagazzinamento e il trasporto. Esempi sono le confezioni contenenti più bottiglie o le scatole con più merendine confezionate singolarmente.

- Imballaggio terziario

L'imballaggio terziario, detto anche imballaggio di trasporto, è l'insieme di più imballaggi primari o secondari e ha lo scopo di facilitarne la manipolazione ed il trasporto. È utilizzato all'interno della catena di distribuzione e, salvo casi particolari, non arriva al consumatore finale. Esempi sono i pallet di scatoloni oppure gli scatoloni contenenti più confezioni.

Le funzioni fondamentali dell'imballaggio possono essere distinte in due grandi categorie: funzioni tecniche e funzioni di marketing. L'imballaggio, infatti, non ha solo il compito di proteggere ciò che vende ma anche di vendere ciò che protegge.

1.1.1 Funzioni tecniche

Le funzioni tecniche sono le funzioni essenziali, le prime che l'imballaggio deve soddisfare per essere considerato tale. Si distinguono in:

- Contenimento

Il contenimento del prodotto è la funzione più antica ed è indispensabile per i prodotti liquidi, polverosi e granulari.

- Protezione e conservazione

L'imballaggio ha la funzione di proteggere il prodotto dalle sollecitazioni meccaniche e da tutte le possibili forme di contaminazione che provengono dall'ambiente.

Per l'alimento questa funzione è molto importante in quanto, a differenza di altri prodotti inerti, è un sistema dinamico che interagisce con l'ambiente. Tale interazione può condurre ad alterazioni fisiche, chimiche o microbiologiche che provocano la perdita delle caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e organolettiche dell'alimento e quindi ne riducono la shelf-life. L'imballaggio permette di ridurre le perdite e di conservare più a lungo l'alimento tramite il controllo dei fattori (attività dell'acqua, luce, temperatura, migrazione i nutrienti, ecc.) che favoriscono le alterazioni. Ad esempio la perdita di consistenza, legata alla perdita d'acqua, può essere minimizzata tramite la proprietà di barriera al vapore acqueo dell'imballaggio.

- Distribuzione

L'imballaggio deve favorire il flusso dei prodotti, e con essi, il valore commerciale che rappresentano; per svolgere tale funzione deve consentire e facilitare la manipolazione, la movimentazione e lo stoccaggio del prodotto. Spesso l'imballaggio è progettato considerando il completo sistema di distribuzione, ad esempio la forma esterna viene studiata per sfruttare al meglio lo spazio di una piattaforma di carico o di un container.

1.1.2 Funzioni di marketing

L'imballaggio, oltre alle funzioni tecniche, deve svolgere funzioni di marketing, cioè deve essere in grado di promuovere il prodotto. Deve fornire informazioni al consumatore, rendere l'alimento facilmente riconoscibile nel punto vendita e possedere determinate peculiarità che possono motivarne l'acquisto. In questo senso l'imballaggio è considerato un "silent setter", cioè un venditore silenzioso.

Le informazioni riportate sull'imballaggio possono essere:

- commerciali (etichettatura, decorazioni, sconto, ecc.);
- di utilità per il consumatore (inf. nutrizionali, consigli d'uso, ricette ecc.);
- di conformità alle normative (marchi, contrassegni, ecc.);
- di ausilio per l'identificazione (codici a barre, rintracciabilità).

Nel tempo il design e la grafica dell'imballaggio hanno subito una certa evoluzione: nei primi prodotti confezionati l'imballo si identificava con il fabbricante, successivamente poneva in rilievo la differente varietà di uno stesso prodotto e attualmente presta attenzione al consumatore, il quale è interessato soprattutto ai benefici che può trarre dall'uso del prodotto e all'impatto ambientale dell'imballaggio.

1.1.3 Altre funzioni dell'imballaggio alimentare

Il termine imballaggio ha un significato molto più lato perché può svolgere molte altre funzioni oltre alle fondamentali, ad esempio:

- La tutela del consumatore

Oltre al requisito fondamentale di sicurezza igienico-sanitaria l'imballaggio può svolgere specifiche funzioni per particolari categorie di consumatori. Esempi sono i dispositivi di chiusura studiati per rendere difficile l'apertura ai bambini o le confezioni ideate per l'uso da parte di persone anziane o disabili.

- La tutela dell'ambiente

Gli imballaggi devono prestare attenzione alla protezione dell'ambiente, sia in fase di produzione che di smaltimento. Ad esempio, dovrebbero essere facilmente riciclabili e utilizzati nella minor quantità possibile.

- Il bilancio costi-prestazioni

L'imballaggio deve essere economico e deve rispettare un equilibrio tra le sue prestazioni e il suo costo, sia dal punto di

vista del materiale impiegato, sia del tempo speso per realizzare l'operazione di imballaggio.

1.2 I materiali utilizzati nell'imballaggio alimentare

La scelta del materiale d'imballaggio più idoneo per un certo alimento è un processo molto complesso influenzato sia dalla natura dell'alimento, dalla natura del materiale e dal rapporto tra contenuto e contenitore sia da considerazioni economico-finanziarie, commerciali, di marketing e di inquinamento ambientale.

Attualmente i materiali più usati nell'imballaggio alimentare sono il vetro, i metalli, la carta, il cartone e le materie plastiche, mentre sono in calo il legno e i tessuti. Di seguito sono brevemente descritti i materiali più utilizzati considerando le principali caratteristiche positive e negative, i maggiori settori d'impiego e l'influenza sulla sicurezza dell'alimento.

1.2.1 Il vetro

Il vetro è il materiale principalmente utilizzato per la conservazione dei prodotti alimentari. I principali fattori del suo successo sono l'impermeabilità, l'inerzia chimica, le garanzie igieniche, nonché la grande versatilità e la totale riciclabilità (100%). I punti deboli sono, invece, la fragilità e i costi per la produzione e il trasporto.

Nel settore dell'imballaggio alimentare sono utilizzati i vetri cavi, cioè i vetri sagomati in forma di contenitori rigidi; di questi le forme più usate sono fiaschi, damigiane e bottiglie in quanto circa il 73% della produzione è riservato al settore delle bevande. Nell'ultimo decennio in Italia l'imballaggio alimentare in vetro ha perso la partecipazione nel settore delle bibite analcoliche, ma ha mantenuto la presenza significativa in quello delle bevande alcoliche e ha acquistato spazi nel comparto delle conserve vegetali e ittiche (dati ISTAT, 2007).



Figura 1.1 – Esempi di imballaggi alimentari in vetro

Per quanto concerne la sicurezza dell'alimento il vetro è costituito da componenti naturali, quali silice e ossidi di sodio e calcio, che non hanno effetti negativi sulla salute; tuttavia, le sostanze di preoccupazione, come piombo e cadmio, si possono originare dalle vernici e dagli inchiostri di stampa.

1.2.2 Gli imballaggi cellulosici

Gli imballaggi cellulosici (carta e cartone) presentano bassi costi di produzione, possibilità di riciclaggio, leggerezza e

flessibilità. I punti deboli sono, invece, la permeabilità ai gas, la scarsa resistenza all'umidità e la debolezza meccanica.

Circa il 34% dei prodotti alimentari è confezionato in imballaggi cellulosici, soprattutto astucci pieghevoli, sacchi e cassette. In più, la carta molto spesso è accoppiata con fogli di materia plastica (ad esempio polietilene) e d'alluminio per assicurare impermeabilità e rigidità ed ottenere i cosiddetti contenitori rigidi poliaccoppiati (es. Tetrapak). In Italia questa tipologia di imballaggi è destinata per l'85% circa al settore delle bevande, in particolare dal 2000 ad oggi ha perso partecipazione nel settore del latte, a seguito dell'avanzata delle bottiglie in PET ma ha aumentato la presenza nel settore dei succhi di frutta e del vino (dati ISTAT, 2007).



Figura 1.2 – Esempi di contenitori rigidi poliaccoppiati

Dal punto di vista della sicurezza dell'alimento gli imballaggi cellulosici, come il vetro, sono composti di materiale proveniente da fonti naturali (pasta di legno) e non dovrebbero dare problemi. Tuttavia, gli additivi aggiunti, come agenti sbiancanti o di collaggio, o i polimeri e le cere utilizzati per il rivestimento possono migrare verso il prodotto alimentare e contaminarlo.

1.2.3 Gli imballaggi metallici

Gli imballaggi metallici sono leggeri, robusti, facilmente riciclabili, presentano un'elevata conducibilità termica e resistono alle basse temperature.

Nel settore degli imballaggi alimentari rappresentano circa il 5% degli imballaggi utilizzati e trovano largo impiego nelle conserve vegetali, ittiche e di carne. I prodotti comunemente impiegati sono la banda stagnata o "latta" (acciaio rivestito da uno strato di stagno), la banda cromata (acciaio rivestito da uno strato di cromo) e l'alluminio: i prodotti dal supporto in acciaio sono utilizzati soprattutto per l'imballaggio leggero (tappi corona, capsule e coperchi), mentre l'alluminio è utilizzato prevalentemente come scatolame o barattolame (bibite, carni, birra, latte, ecc.) e in fogli o tubetti rigidi e flessibili.



Figura 1.3 - Esempi di imballaggi alimentari in alluminio

Nell'ultimo decennio in Italia la produzione di imballaggi in acciaio è diminuita sia per l'aumento degli altri materiali sia per l'andamento negativo del principale settore d'impiego: i derivati del pomodoro. Gli imballaggi in alluminio, invece, hanno registrato una buona crescita. Tuttavia anche questo settore è fortemente

influenzato dall'imballaggio alimentare in quanto il 50% circa della produzione è costituito da lattine per bevande e chiusure per bottiglie (dati ISTAT, 2007).

Per quanto riguarda la sicurezza dell'alimento la maggior parte delle lattine è internamente ricoperta con uno strato polimerico (di solito resine fenoliche) e, di conseguenza, lo strato a contatto con l'alimento non è il metallo ma la plastica. Dunque le sostanze di preoccupazione non sono solo i metalli (stagno, cromo, piombo), ma anche le sostanze migranti dallo strato delle lattine, quali additivi, monomeri e altri componenti non classificati.

1.2.4 Le materie plastiche

Le materie plastiche sono sostanze organiche, completamente o parzialmente sintetiche, generalmente prodotte a partire dal petrolio o dai gas naturali. Chimicamente sono composti ad alto peso molecolare, detti polimeri, costituiti da un gran numero di unità fondamentali, dette monomeri, unite da legami chimici.

Nel campo dell'imballaggio alimentare l'utilizzo delle materie plastiche è relativamente recente rispetto agli altri materiali, ma in continua crescita grazie alle buone proprietà (durezza, resistenza all'urto, bassa conducibilità termica, resistenza ad acidi e basi, ecc.), ad un basso costo di produzione e trasporto, ad una grande versatilità di impiego e alle nuove tendenze di acquisto e consumo (ad esempio il porzionato fresco, i piatti pronti e i prodotti ortofrutticoli di quarta gamma). In particolare tra la fine degli anni ottanta e novanta la crescita è stata guidata dagli imballaggi rigidi

(bottiglie e flaconeria in genere) mentre attualmente lo sviluppo maggiore si riscontra negli imballaggi poliaccoppiati flessibili, la cui peculiarità è l'unione di diversi polimeri in grado di assolvere diverse funzioni d'uso.

I polimeri plastici comunemente impiegati per produrre imballaggi alimentari sono:

- polietilene ad alta densità o HDPE (es.: buste e bottiglie rigide);
- polietilene a bassa densità o LDPE (es.: film sottili e bottiglie semirigide);
- polipropilene o PP (es.: piccoli contenitori rigidi);
- polistirene o PS (es.: vaschette, bicchieri, posate);
- polivinilcloruro o PVC (es.: film estensibili);
- polietilentereftalato o PET (es.: contenitori per liquidi, per prodotti congelati e per cibi precotti);
- policarbonato o PC (es.: biberon e confezioni da introdurre in forno);
- poliammidi o PA (es.: pellicole e utensili).



Figura 1.4 – Esempio di film estensibile in polivinilcloruro (PVC)



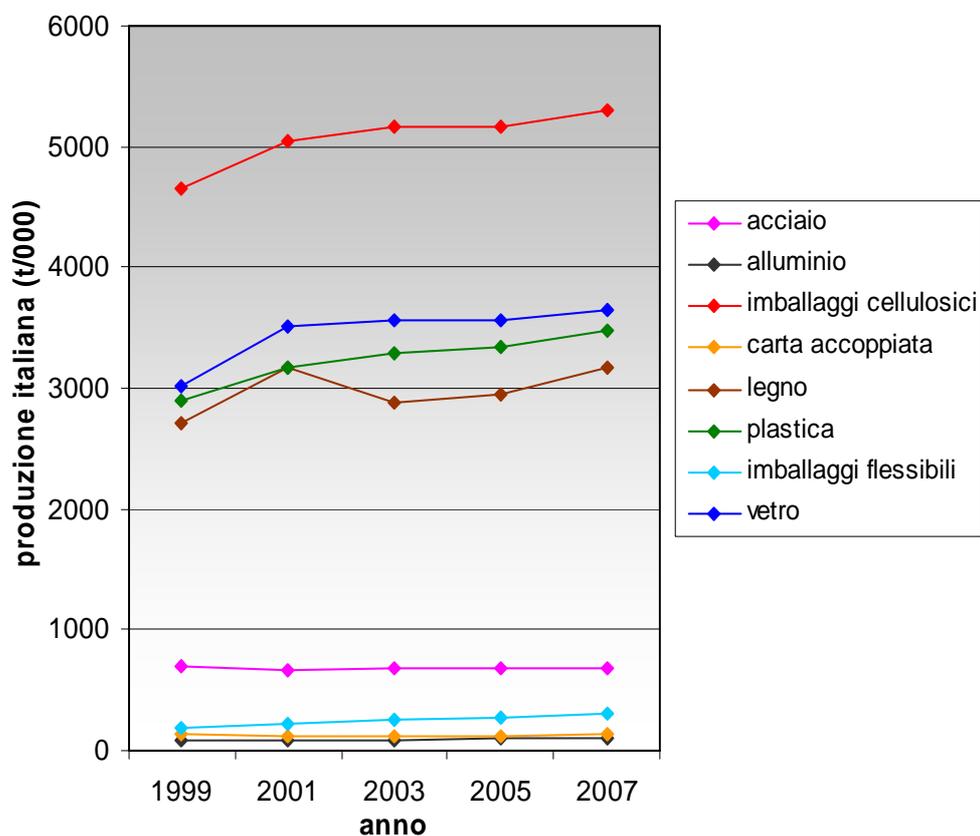
Figura 1.5 – Esempi di imballaggi alimentari in policarbonato (PC)

Dal punto di vista della sicurezza i polimeri plastici hanno un alto peso molecolare (5000-1milione D) e dunque la loro disponibilità biologica è trascurabile. Tuttavia, a causa dell'uso di additivi a basso peso molecolare (<1000D) e della presenza di monomeri non reattivi c'è una possibilità di esposizione umana a questi componenti. In generale le sostanze che possono migrare dai materiali plastici all'alimento sono i monomeri e le sostanze d'avviamento, i catalizzatori, i solventi e gli additivi.

1.3 Il mercato dell'imballaggio

Analizzando i dati dell'Istituto Italiano Imballaggio relativi alla produzione italiana delle diverse filiere dell'imballaggio, dal 1999 al 2007, è possibile ricavare interessanti indicazioni sull'andamento generale del settore e su quello specifico dell'imballaggio alimentare (figura 1.1).

Figura 1.6 - Andamento della produzione delle principali filiere dell'imballaggio dal 1999 al 2007 (Istituto Italiano Imballaggio, 2007)

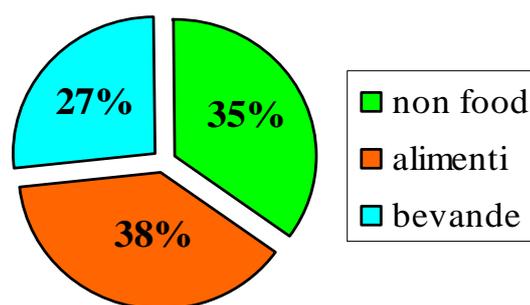


Nell'ultimo decennio la produzione totale di imballaggi in Italia ha registrato un trend positivo, nonostante un periodo di stagnazione. Dal 2002 al 2005, infatti, il settore imballaggi ha risentito della crisi generale dell'industria manifatturiera italiana mostrando, comunque, un andamento più soddisfacente rispetto agli altri comparti. Attualmente il settore è in ripresa, soprattutto grazie all'area degli alimenti e delle bevande: nel 2007 è stata registrata una produzione italiana totale di circa 17.000.000 tonnellate (+2,9% rispetto al 2006) e un fatturato di circa 32,3 miliardi di dollari.

Con tale fatturato l'Italia rappresenta il 6% circa della produzione mondiale (520 miliardi di dollari) e si colloca tra i dieci 10 Paesi leader nel settore. Per quanto riguarda il mercato mondiale esso è rappresentato essenzialmente da tre aree: Asia, Nord America ed Europa occidentale. Lo sviluppo è guidato dalle aree emergenti (Cina, India, Est europeo, Sud america), cioè da Paesi in fase di boom economico, mentre Nord America e Europa Occidentale sono Paesi “economicamente maturi” che avanzano a tassi di sviluppo contenuti.

Attualmente l'imballaggio degli alimenti (figura 1.2) rappresenta circa il 65% del mercato globale del comparto: il 38% è utilizzato per gli alimenti e il 27% per le bevande. Il rimanente 35% è rappresentato dagli imballaggi non food, utilizzati soprattutto per cosmetici, farmaci e prodotti industriali.

Figura 1.7 – La ripartizione dei settori d'impiego dell'imballaggio (Istituto Italiano Imballaggio, 2007)



L'imballaggio alimentare è un settore in continua espansione e sviluppo e questo è determinato, principalmente, dal progressivo aumento dei prodotti porzionati e preconfezionati (ad esempio

formaggi, salumi e prodotti ortofrutticoli) e dei piatti pronti. Di conseguenza, data la stretta correlazione, assieme agli imballaggi primari aumentano anche gli imballaggi secondari (cluster, astucci, sacchetti ecc.) e terziari (pallet, cassette, ecc.).

I maggiori sbocchi degli imballaggi utilizzati nel settore alimentare si trovano nei seguenti comparti:

- prodotti ortofrutticoli freschi (cassette di plastica, di cartone e di legno);
- pane, pasta e biscotti (imballaggi cellulosici e poliaccoppiati flessibili);
- conserve vegetali e ittiche (contenitori di vetro, barattoli di banda stagnata, tubetti di alluminio e bottiglie di PET);
- carni fresche, salumi e formaggi a pasta dura (carta polietilenata e vaschette di alluminio o plastica avvolte da pellicola per la vendita al banco, poliaccoppiati plastici flessibili o semirigidi per la conservazione in atmosfera modificata e sotto vuoto);
- latte e derivati (bottiglie in vetro, tetrapak o PET per il latte, carta polietilenata e vaschette in plastica per yogurt e formaggi freschi);
- surgelati (astucci di cartoncino, vaschette di alluminio e plastica, poliaccoppiati flessibili e secchielli di plastica).

La normativa italiana e comunitaria

2.1 Introduzione

La salubrità e la sicurezza dei cibi è una questione di grande interesse per la collettività ed una delle maggiori preoccupazioni riguarda la migrazione di sostanze tossiche dai materiali d'imballaggio a contatto con l'alimento all'alimento stesso.

Il primo esempio di migrazione pericolosa risale agli anni settanta con la scoperta che il cloruro di vinile, monomero utilizzato per la preparazione del PVC, era responsabile dell'insorgenza di angiosarcoma al fegato. In seguito sono stati scoperti molti altri fenomeni di contaminazione, sia da polimeri plastici, ad esempio il rilascio di acetaldeide dalle bottiglie di PET esposte ad elevate temperature, sia da altri materiali, come il rilascio di piombo dalle confezioni in banda stagnata o la diossina dalle confezioni in cartone.

Questi ed altri episodi, e i relativi studi, hanno dimostrato che l'imballaggio può rappresentare in sé una sorgente di contaminazione pericolosa. Perciò le autorità competenti, sia a livello nazionale che a livello comunitario, hanno emesso una vasta

legislazione, relativa ai materiali e agli oggetti destinati al contatto con gli alimenti, al fine di controllare le contaminazioni dannose e tutelare la salute dei consumatori.

2.2 I principi fondamentali comuni

In Italia l' idoneità alimentare di un materiale d' imballaggio è disciplinata da circa 35 anni, mentre a livello europeo da più di 25. Tale sovrapposizione di norme nazionali e comunitarie rende la materia complicata e soggetta a frequenti modifiche, tuttavia possono essere individuati alcuni principi fondamentali comuni alle due legislazioni:

- l'inerzia del materiale e la purezza dei prodotti alimentari

I materiali utilizzati per l' imballaggio alimentare devono essere sufficientemente inerti, ovvero non dare adito a migrazione di sostanze nell' alimento o, almeno, non mettere in pericolo la salute umana o comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari o un deterioramento delle caratteristiche organolettiche.

- l' etichettatura positiva

I materiali devono essere accompagnati da documenti che ne attestano l' idoneità e, a seconda dei casi, dall' indicazione "per alimenti", da un simbolo appropriato (figura 3.1) o da un' indicazione che evidenzia l' eventuale limitazione di impiego (bottiglia da vino, sacchetto per surgelati, ecc.);



Figura 2.1 – Simbolo riprodotto nell’Allegato II del Reg.1935/2004 (rappresenta un bicchiere e una forchetta stilizzati).

- il rispetto dei limiti di migrazione globale e specifica

La migrazione delle sostanze presenti nel materiale d’imballaggio non deve superare certi limiti: il limite di migrazione globale o totale (overall migration limit, OML), applicabile al totale delle sostanze migranti e il limite di migrazione specifica (specific migration limit, SML), riferito a singole sostanze o gruppi di sostanze.

Il limite di migrazione globale indica la massima quantità di sostanze che possono essere cedute dal materiale d’imballaggio e rappresenta solo un limite alla possibile interazione tra alimenti e imballaggi, a prescindere dall’eventuale rischio per la salute del consumatore. Per garantire la sicurezza alimentare è necessario il controllo dei singoli componenti migranti pericolosi, che avviene attraverso i limiti di migrazione specifica. Questi indicano la massima quantità di una determinata sostanza migrante e dipendono dalle sue proprietà tossicologiche, infatti l’SML è definito come il massimo valore che fornisce una quantità di migrante più bassa della dose giornaliera tollerabile (TDI), espressa in mg/kg di peso corporeo/giorno.

La normativa stabilisce, a livello europeo, un limite di migrazione globale di 10mg/dm² o di 60 mg/kg¹ (ppm) per le materie plastiche e, a livello italiano, di 8 mg/dm² o di 50 mg/kg¹ (ppm) per tutti gli altri materiali. I limiti di migrazione specifica, invece, sono sempre espressi in ppm e variano a seconda del tipo di sostanza.

Il limite espresso in mg/kg (quantità di sostanza migrante per chilogrammo di prodotto alimentare) è equivalente al limite espresso in mg/dm² (quantità per superficie del materiale o dell'oggetto) in quanto la legislazione assume che 1 kg di alimento è in contatto con circa 6 dm² di materiale d'imballaggio. Inoltre, per la definizione dei limiti, assume che ogni persona consuma giornalmente, per tutta la durata della vita, 1 kg di alimento confezionato nel materiale contenente la sostanza migrante; che il peso corporeo medio del consumatore è di 60 kg e che non ci sono altre significative fonti di esposizione.

- la formulazione delle liste positive

Il materiale d'imballaggio, per essere idoneo al contatto con l'alimento, deve essere prodotto solo con sostanze conosciute e ritenute sane; per questo motivo la normativa elenca in apposite

¹ **Limite di migrazione globale di 60 o 50 mg/kg** applicato nel caso di oggetti riempibili con capacità compresa tra 500 ml e 10 l, o di cui non è possibile determinare la superficie di contatto con il prodotto alimentare e di coperchi, guarnizioni, tappi e altri dispositivi di chiusura.

liste, dette liste positive, gli ingredienti e le materie prime che possono essere utilizzati per la produzione del materiale con i relativi limiti di migrazione specifica e le eventuali limitazioni d'impiego (ad esempio le concentrazioni massime impiegabili o l'esclusione per certi usi). L'autorizzazione all'impiego di una sostanza e l'istituzione dei connessi limiti di migrazione avviene in base ai risultati di studi sperimentali e alle informazioni relative al suo impiego (funzione tecnologica, materiali in cui è previsto l'uso), alla sua migrazione e soprattutto alla sua azione tossicologica.

Le liste positive sono aperte, ovvero è possibile l'accettazione di nuove sostanze e la cancellazione o limitazione di sostanze di vecchio impiego e, per ogni sostanza, contengono le seguenti informazioni: in colonna 1 il numero di riferimento CEE , in colonna 2 il numero CAS (Chemical Abstracts Service), in colonna 3 la denominazione chimica e in colonna 4 le restrizioni e/o specifiche (ad esempio il limite di migrazione specifica o la quantità massima di sostanza residua ammessa)

La normativa stabilisce, a livello nazionale, liste positive per il vetro, i materiali cellulosici, l'acciaio, la banda stagnata e cromata e le gomme e, a livello comunitario, liste positive per i monomeri, gli additivi e le altre sostanze di partenza delle materie plastiche (tabella 2.1 e 2.2).

Tabella 2.1 - Esempio di lista positiva di monomeri e di altre sostanze di partenza che possono essere utilizzati nella fabbricazione di materiali e oggetti di materia plastica (tratto dall'allegato II della Direttiva 2002/72/CE)

N. rif.	N. CAS	Denominazione	Restrizioni e/o specifiche
19490	00947-04-6	Laurolattame	LMS = 5 mg/Kg
19540	000110-16-7	Acido maleico	LMS(T) ² = 30 mg/kg
19960	000108-31-6	Anidride maleica	LMS(T) ³ = 30 mg/kg (espresso come acido maleico)
23070	000102-39-6	Acido(1,3-Fenilenediossi)diacetico	QMA = 0,05 mg/6 dm ²
24010	000075-56-9	Ossido di propilene	QM = 1 mg/kg nel materiale o prodotto finito
24910	000100-21-0	Acido tereftalico	LMS = 7,5 mg/kg
25150	000109-99-9	Tetraidrofurano	LMS = 0,6 mg/kg
<p>LMS: limite di migrazione specifica nel prodotto o nel simulante alimentare; LMS(T): limite di migrazione specifica espresso come totale del gruppo o delle sostanze indicate; QM: quantità massima di sostanza residua ammessa nel materiale od oggetto finito; QMA: quantità massima di sostanza residua, ammessa nel materiale ed oggetto finito, espressa in mg/6 dm² di superficie a contatto con i prodotti alimentari.</p>			

² LMS(T): in questo caso specifico significa che la somma della migrazione delle sostanze indicate come Nn. rif. 19540, 19960 non deve superare la restrizione indicata.

³ LMS(T): vedi nota 2.

Tabella 2.2 - Esempio di lista positiva di additivi che possono essere utilizzati nella fabbricazione di materiali e oggetti di materia plastica (tratto dell'allegato III della Direttiva 2002/72/CE)

N. rif.	N. CAS	Denominazione	Restrizioni e/o specifiche
34895	000088-68-6	2-Amminobenzammide	LMS = 0,05 mg/kg. (da utilizzarsi unicamente per polietilene tereftalato per acqua e bevande)
46720	004130-42-1	2,6-Di-ter-butil-4-etilfenolo	QMA = 4,8 mg/6 dm ²
49840	002500-88-1	Disolfuro di diottadecile	LMS = 3 mg/kg
48620	000123-31-9	1,4-Diidrossibenzene	LMS = 0,6 mg/kg
54880	000050-00-0	Formaldeide	LMS(T) ⁴ = 15 mg/kg
59280	000100-97-0	Esametilentetrammina	LMS(T) ⁵ = 15 mg/kg (espresso come formaldeide)
<p>LMS: limite di migrazione specifica nel prodotto o nel simulante alimentare; LMS(T): limite di migrazione specifica espresso come totale del gruppo o delle sostanze indicate; QM: quantità massima di sostanza residua ammessa nel materiale od oggetto finito; QMA: quantità massima di sostanza residua, ammessa nel materiale ed oggetto finito, espressa in mg/6 dm² di superficie a contatto con i prodotti alimentari</p>			

⁴ **LMS(T)**: in questo caso specifico significa che la somma della migrazione delle sostanze indicate come Nn. rif. 17260, 18670, 54880 e 59280, non deve superare la restrizione indicata.

⁵ **LMS(T)**: vedi nota 4.

- la verifica della conformità alla normativa

Per verificare la migrazione dei costituenti dei materiali, e quindi il rispetto delle liste positive e dei limiti di migrazione, la normativa stabilisce le modalità, le condizioni e i simulanti da impiegare nelle prove di migrazione.

Le prove di migrazione sono prove di laboratorio standardizzate condotte direttamente sull'imballaggio o su campioni reali o rappresentativi del materiale usato. Esse devono rappresentare le condizioni reali di utilizzo dell'imballaggio, quindi devono essere svolte nelle peggiori condizioni di durata e di temperatura prevedibili per l'uso e solo le parti del campione, che nell'impiego reale vengono a contatto con l'alimento, devono essere poste a contatto con il simulante. I tempi e le temperature a cui condurre le prove sono standardizzate dalla normativa, ad esempio se nell'impiego reale si prevede un tempo di contatto superiore a 24 ore la prova deve durare 10 giorni e se si prevede una temperatura reale superiore a 150°C la prova deve essere condotta a 175°C.

Nelle prove di migrazione si utilizzano delle soluzioni, dette simulanti, per simulare la capacità estrattiva dei prodotti alimentari. La normativa distingue, a seconda della categoria di alimento, quattro diversi tipi di simulanti, riportati con le relative abbreviazioni nella tabella 4.3.

Tabella 2.3 - I simulanti da impiegare per la verifica della migrazione e la categoria di alimento che rappresentano (Direttiva 82/711/CEE)

Tipo di prodotto	Simulante	Abbreviazione
Prodotti alimentari acquosi (prodotti alimentari acquosi con pH>4,5)	Acqua distillata o acqua di qualità equivalente	Simulante A
Prodotti alimentari acidi (prodotti alimentari acquosi con pH≤4,5)	Acido acetico al 3 % (p/v) in soluzione acquosa	Simulante B
Prodotti alimentari contenenti alcol	Etanolo al 10 % (v/v) in soluzione acquosa (o pari al tenore alcolico effettivo)	Simulante C
Prodotti alimentari a base di sostanze grasse	Olio d'oliva rettificato o altri simulanti grassi ⁶	Simulante D
Prodotti alimentari secchi	Nessuno	Nessuno

La scelta del simulante da impiegare nella prova dipende dal dall'uso a cui è destinato il materiale, ovvero dagli alimenti con cui può venire a contatto. Ad esempio per l' imballaggio che avvolge il cioccolato è previsto l'utilizzo del simulante D, mentre per un contenitore di gelato si impiega il simulante A. Inoltre, per alcuni tipi di alimenti grassi (formaggi, carne, pesce, cioccolato, ecc.) è necessario dividere il risultato della prova per un numero convenzionale (da 2 a 5), detto "coefficiente di riduzione per il simulante D (DRF), al fine di compensare il maggior potere estraente del simulante D rispetto agli alimenti reali. Ad esempio, per il formaggio il DRF è 3 in quanto l'olio di oliva estrae 3 volte più efficientemente del formaggio.

⁶ **Altri simulanti grassi:** sono l'olio di girasole, l'olio di mais o una miscela sintetica di trigliceridi impiegati nel caso in cui, per motivi tecnici connessi con il metodo di analisi, l'olio di oliva rettificato non sia utilizzabile.

- L'individuazione delle responsabilità

Il rispetto dei liste positive, cioè l'utilizzo di ingredienti conosciuti e ritenuti sicuri dalla normativa, spetta al fornitore delle materie prime, mentre il rispetto dei limiti di migrazione globale e specifica spetta al produttore dell'imballaggio che deve indirizzare il consumatore o il produttore di alimenti circa gli usi più appropriati dell' oggetto.

2.3 La normativa comunitaria

In generale la normativa nazionale e la normativa comunitaria, in materia di materiali d'imballaggio a contatto con gli alimenti, sono strutturate in due parti: una parte di carattere generale applicata a tutti i materiali e una parte di carattere specifico che riguarda solo determinati materiali. Tale legislazione specifica interessa le materie plastiche, uniformate a livello europeo (la più recente è la direttiva 2008/39/CE) e le gomme, la carta e cartoni, il vetro, la banda stagnata e cromata e l'acciaio inossidabile disciplinati, in attesa di armonizzazione legislativa in campo comunitario, da leggi nazionali. I materiali non ancora disciplinati in modo specifico sono, invece, il legno, il sughero, i materiali tessili e il marmo. Non esistono, comunque, materiali non regolamentati perché tutti devono rispondere ai requisiti generali del Regolamento CE 1935/2004.

2.3.1 Le disposizioni generali a livello comunitario

A livello europeo, le disposizioni generali per i materiali a contatto con gli alimenti hanno avuto origine con la Direttiva 76/893/CEE, successivamente sostituita dalla Direttiva 89/109/CEE, al fine di ravvicinare le legislazioni degli Stati membri relative all'argomento.

Attualmente, la norma di riferimento è il Regolamento quadro (CE) n°1935 del 27 ottobre 2004 che, a differenza delle direttive, non è stato recepito dalle legislazioni nazionali, ma applicato direttamente in tutti gli Stati membri dalla data di entrata in vigore stabilita. Le maggiori novità che tale regolamento ha introdotto, rispetto alle precedenti direttive, sono:

a) il campo di applicazione

Il regolamento si rivolge sia ai materiali destinati a contenere gli alimenti, compresi quelli attivi e intelligenti, sia a quelli che possono essere ragionevolmente messi a contatto con l'alimento (ad esempio gli shopper del supermercato) o che possono trasferire i loro componenti nelle normali condizioni d'impiego (ad esempio le mensole del frigorifero).

b) il ruolo dell'EFSA

L'EFSA (Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare) è un organismo comunitario autonomo di consulenza scientifica e tecnica che ha il compito di esprimere pareri scientifici su sostanze nuove, o già autorizzate, e trasmetterli alla Commissione UE.

c) la rintracciabilità obbligatoria

L'imballaggio appartiene alla filiera alimentare e, come per gli alimenti, è necessario garantirne la completa rintracciabilità per facilitare il controllo e il ritiro dei prodotti difettosi e l'attribuzione delle responsabilità.

d) la dichiarazione di conformità

Gli imballaggi devono essere accompagnati da una dichiarazione scritta che attesti la loro conformità alle norme; tale dichiarazione deve essere supportata da documentazioni scientifiche appropriate da esibire, in caso di richiesta, all'autorità competente.

2.3.2 Le disposizioni specifiche a livello comunitario

A livello comunitario le disposizioni specifiche riguardano solo i materiali e gli oggetti in materia plastica e nascono con la Direttiva 82/711/CEE allo scopo di fissare le norme di base per la verifica della migrazione dei costituenti dei materiali. Per la direttiva completa si deve attendere la Direttiva 90/128/CEE che, date le ripetute e sostanziali modifiche, nel 2002 viene sostituita dalla Direttiva CE n° 72. In sintesi, tale direttiva stabilisce i limiti di migrazione globale e contiene le liste positive di additivi, monomeri e sostanze di partenza con i relativi limiti di migrazione specifica ed eventuali restrizioni d'uso.

Le principali modifiche apportate alla Direttiva 2002/72/CE appartengono al quarto emendamento (Direttiva 2007/19/CE) e sono:

a) il coefficiente di riduzione per i grassi (fat reduction factor FRF)

Dato che il consumo massimo giornaliero degli alimenti grassi è al massimo di 200 g e non 1 kg, come stimato per gli altri alimenti, è introdotto un coefficiente di riduzione (da 1 a 5) allo scopo di avvicinare il calcolo della migrazione specifica delle sostanze lipofile ai valori reali.

b) la barriera funzionale

È consentito l'utilizzo di sostanze, non presenti nelle liste positive, negli strati separati dall'alimento da una barriera funzionale. Tali sostanze devono essere presenti in concentrazione inferiore a 10 ppb e non essere carcinogene, mutageniche o tossiche per la riproduzione.

c) l'uso di alcuni ftalati

È autorizzato l'uso di alcuni ftalati, approvati dall'EFSA, fissando il limite di migrazione specifica e le condizioni di utilizzo. Ad esempio il dibutil ftalato ha un SML pari a 0,3 mg/kg di simulante alimentare e come plastificante non deve essere utilizzato a contatto con alimenti grassi.

d) i modelli predittivi

Per verificare il rispetto dei limiti di migrazione specifica possono essere utilizzati, in alternativa alle lunghe e costose prove sperimentali, modelli matematici predittivi universalmente riconosciuti e basati su prove scientifiche.

2.4 La normativa italiana

La normativa nazionale in materia di materiali a contatto con gli alimenti nasce con la legge n° 283 del 30 aprile 1962 ed è sostanzialmente costituita dal Decreto Ministeriale 21 marzo 1973, dal Decreto del Presidente della Repubblica n°777 del 23 agosto 1982 e dal Decreto Legislativo n° 108 del 25 gennaio 1992

Il DPR 777 e il DLgs 108 recepiscono la normativa europea, attuando rispettivamente la Direttiva CEE 76/893 e la Direttiva CEE 89/109, e fissano le norme di base sull'idoneità alimentare di un materiale d'imballaggio. Il DM 21/03/73, invece, stabilisce le norme relative all'autorizzazione e al controllo dell'idoneità dei materiali e contiene sia disposizioni generali che disposizioni specifiche.

Il DM 21/03/73 negli anni ha subito numerosi aggiornamenti e modifiche (più di 40), procedendo di pari passo con l'evoluzione delle disposizioni comunitarie. Ad esempio il DM n° 220 del 26/04/1993 e il DM n° 123 del 28/03/2003 sono aggiornamenti che recepiscono le direttive comunitarie relative ai materiali d'imballaggio alimentare di materia plastica.

2.4.1 Le disposizioni specifiche a livello nazionale

In Italia, le disposizioni specifiche sono contenute nel DM 21/03/1973 e riguardano le materie plastiche, le gomme, la cellulosa rigenerata, la carta e cartone, il vetro, gli acciai inossidabili e la banda stagnata e cromata. Tali disposizioni sono

applicabili a tutti i suddetti materiali, tranne alle materie plastiche che sono disciplinate a livello europeo.

Il decreto, come visto per la normativa comunitaria relativa ai materiali plastici, stabilisce per ogni materiale d'imballaggio le sostanze che possono essere utilizzate nella fabbricazione con le relative condizioni, limitazioni e tolleranze di impiego e le modalità di esecuzione delle prove di migrazione. Per la carta, ad esempio, sono elencate le materie fibrose, le sostanze di carica, le sostanze ausiliarie e i coadiuvanti tecnologici di lavorazione con le connesse percentuali di presenza (ad esempio 75% di materie fibrose), i limiti di migrazione specifica e le metodologie analitiche per il controllo del contenuto e della migrazione (ad esempio la procedura per la determinazione dei policlorobifenili (PCB) o della migrazione del piombo).

CAPITOLO 3

La migrazione

3.1 Introduzione

Nel campo dell'imballaggio alimentare il termine migrazione descrive un fenomeno di contaminazione degli alimenti per effetto di un trasferimento di massa dal materiale d'imballaggio all'alimento in contatto.

Tale fenomeno interessa tutti i tipi di materiali d'imballaggio ed è sempre più frequente per il maggior l'impiego di materiali sintetici e meno inerti (es.: materie plastiche) in sostituzione dei materiali naturali e più stabili (es.:vetro).

La migrazione può rappresentare un pericolo per la salute umana perché le sostanze che si trasferiscono dal materiale all'alimento possono essere tossiche; tuttavia il pericolo è correlato alla specifica tossicità dei migranti, all'entità della migrazione e all'esposizione alimentare. I parametri utilizzati per determinare la pericolosità della migrazione sono influenzati da molti fattori, ad esempio l'esposizione alimentare al migrante dipende dal tipo di alimento confezionato, dalla natura del materiale d'imballaggio, dall'uso dell'imballaggio e dal consumo di alimento. In questo

capitolo è brevemente descritto il fenomeno della migrazione con i relativi fattori che lo influenzano.

3.2 Il meccanismo di migrazione

Il sistema alimento-imballaggio è un sistema a tre componenti: alimento, imballaggio, ambiente. Queste componenti possono interagire tra di loro dando luogo a un trasferimento di sostanze, dette migranti, da una fase all'altra.

Tra l'alimento e l'imballaggio si possono verificare due tipi di interazione, di verso opposto: le componenti dell'alimento possono migrare nel materiale d'imballaggio e, viceversa, le componenti del materiale d'imballaggio possono migrare nell'alimento. Mentre il primo fenomeno, detto migrazione "negativa", ha conseguenze solo sul piano estetico, organolettico e nutrizionale (ad esempio l'assorbimento di vitamine liposolubili da parte delle materie plastiche) il secondo fenomeno, detto migrazione "positiva", può rappresentare un pericolo per la sicurezza del consumatore (ad esempio la migrazione di additivi tossici dai materiali plastici). Questa tesi, relativa alla contaminazione dell'alimento da parte del materiale d'imballaggio, si riferisce a quest'ultimo meccanismo di migrazione, e in particolare alla migrazione per contatto.

Esistono, infatti, tre modalità di migrazione positiva: la non migrazione (contaminazione accidentale dell'alimento, ad esempio frammenti di imballaggio in alimenti inerti), la migrazione spontanea (contaminazione sensoriale per trasferimento di migranti volatili) e la migrazione per contatto. La migrazione per contatto

riguarda migranti non volatili, ma solubili nell'alimento che si trasferiscono dal materiale d'imballaggio al prodotto alimentare solo quando le due fasi si trovano in contatto. Questo fenomeno di migrazione è spesso indicato con il termine "leaching" e può avvenire secondo 2 meccanismi principali: leaching del I sottotipo e leaching del II sottotipo.

Nel leaching del I sottotipo il migrante, non volatile ma molto diffusivo, inizia a migrare solo quando è in contatto con una fase in grado di discioglierlo. Questo è un comportamento tipico degli additivi che agiscono all'interfaccia imballaggio-alimento, come gli agenti scivolanti e antistatici.

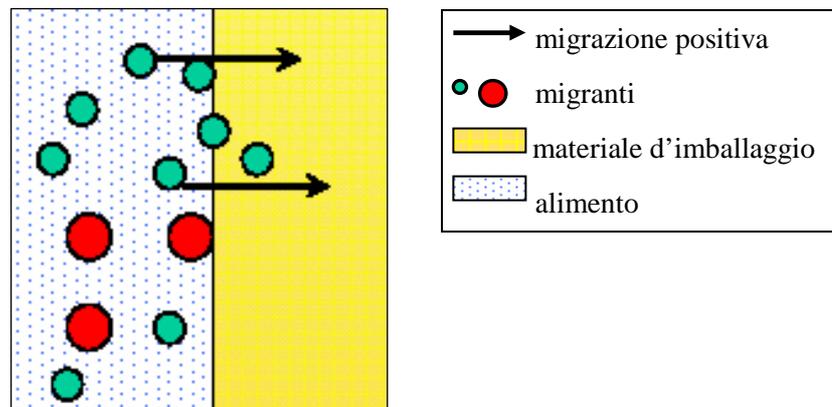


Figura 3.1 - Schema semplificato del leaching del I sottotipo

Il leaching del II sottotipo, invece, si riferisce ad un migrante non volatile, ma poco diffusivo che inizia a migrare verso l'alimento, con cui si trova a contatto, solo in seguito ad fenomeno di migrazione negativa, ovvero quando un componente dell'alimento, di solito la componente grassa, migra nell'imballaggio

e modifica la matrice del materiale aumentando la “diffusività” del migrante.

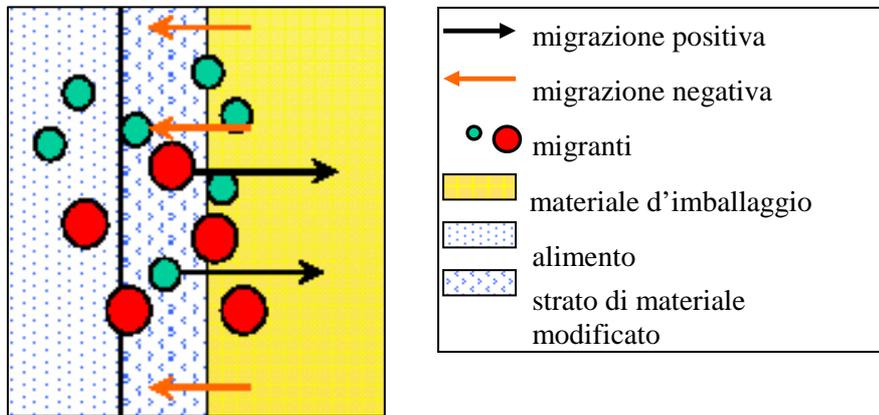


Figura 3.2 - Schema semplificato del leaching del II sottotipo

Sostanzialmente il fenomeno della migrazione per contatto, sia del I sia del II sottotipo, può essere suddiviso in tre interconnessi stadi:

- 1) il moto all'interno del materiale d'imballaggio: il migrante si avvicina all'interfaccia migrando da un punto all'altro della matrice in cui è contenuto;
- 2) la solubilizzazione nell'interfaccia imballaggio-alimento: il migrante si sposta dal materiale disciogliendosi nell'alimento a contatto;
- 3) il moto all'interno della massa alimentare: il migrante si allontana dall'interfaccia migrando da un punto all'altro della matrice in cui è contenuto.

3.3 Le categorie dei potenziali migranti

Per qualsiasi materiale d'imballaggio, ma in particolare per le materie plastiche, i potenziali migranti possono essere classificati in tre categorie fondamentali:

- a) gli additivi: sono sostanze aggiunte al materiale per modificarne le caratteristiche (es.: agenti antistatici) o per favorire una determinata funzione (es.: ritardanti di fiamma). I più comuni sono i plastificanti, gli antiossidanti, gli stabilizzanti della luce e gli stabilizzanti termici.
- b) i residui: sono sostanze di diversa natura che residuano nel materiale per un'incompleta reazione (monomeri, catalizzatori, solventi) o perché rappresentano costituenti minori delle materie prime che il processo di produzione non allontana completamente (es. carte riciclate). Un tipico esempio è il cloruro di vinile monomero utilizzato per la produzione del PVC.
- c) i prodotti di neo formazione: sono sostanze che si originano durante la produzione o che derivano dalla decomposizione spontanea dei materiali o dalla reazione tra i costituenti del materiale o degli additivi. Esempi sono l'anilina, prodotto di decomposizione della difeniltiourea (stabilizzante termico) o il naftalene, contaminante ambientale dei luoghi di produzione dei materiali d'imballaggio.

3.4 I fattori che influenzano la migrazione

Il fenomeno della migrazione è influenzato da numerose variabili che, per semplicità, possono essere riassunte in quattro diverse categorie: caratteristiche del migrante, caratteristiche del materiale d'imballaggio, caratteristiche dell'alimento a contatto e condizioni d'uso dell'imballaggio.

- Le caratteristiche del migrante

Il trasferimento dei migranti dal materiale d'imballaggio all'alimento in contatto è correlato principalmente al basso peso molecolare, alla concentrazione e alla solubilità.

Per la descrizione del fenomeno è considerata la concentrazione, ovvero la massa di migrante presente in un certo volume (superficie di contatto per spessore), perché la migrazione non dipende solo dalla quantità di migrante ma anche dallo spazio in cui esso si trova. Dalla formula della concentrazione (massa/volume) è possibile ricavare che la migrazione è direttamente proporzionale alla massa di migrante e inversamente proporzionale al volume dell'imballaggio.

Tuttavia, nel tempo la concentrazione di migrante nell'imballaggio diminuisce e aumenta nell'alimento, fino al raggiungimento di un equilibrio. Quindi, per un corretta determinazione della migrazione è necessario prendere in considerazione sia la concentrazione nell'imballaggio sia la concentrazione nell'alimento e il tempo di contatto tra le due fasi.

Un'altra variabile molto importante è la solubilità del migrante nel materiale e nell'alimento, ovvero l'affinità per l'una o per l'altra fase. Se il migrante è più solubile nell'alimento si spartisce bene all'interno e la migrazione è facilitata, d'altra parte, se il migrante è più solubile nel materiale, nell'alimento si spartisce male e la migrazione è ritardata. Questo dimostra perché il problema della contaminazione è più serio negli alimenti grassi che in quelli acquosi: la maggior parte degli additivi e dei contaminanti sono solubili nei grassi e quindi la loro migrazione in questo tipo di alimenti è più veloce. Ad esempio, in uno studio del 1996, Lau e Wong hanno sperimentato che il grado di migrazione degli adipati, dal film di PVC al formaggio, varia in modo esponenziale con il contenuto di grassi del campione di formaggio.

- Le caratteristiche dell'imballaggio

L'imballaggio influenza il fenomeno della migrazione con le proprie caratteristiche, sia intrinseche che estrinseche. Le prime riguardano la natura e la struttura molecolare del materiale e sono, ad esempio, la polarità, che influenza l'affinità con il migrante o la cristallinità, che determina il movimento del migrante. Le seconde, invece, considerano la configurazione dell'imballaggio, in particolare la superficie, lo spessore e la forma.

Il trasferimento di migrante è un fenomeno superficiale e dunque, all'aumentare della superficie dell'imballaggio aumenta la quantità di alimento che può essere contaminata.

Generalmente la superficie dell'imballaggio è rapportata al volume di alimento (rapporto superficie/volume) in quanto, a parità di superficie, la concentrazione del migrante raggiunta nell'alimento dipende dal suo volume. Di conseguenza incidono sulla migrazione anche le dimensioni e il formato dell'imballaggio. La forma simmetrica, ad esempio, consente un basso rapporto superficie/volume, ovvero un elevato volume di alimento per unità di superficie d' imballaggio e quindi una minore migrazione. Le piccole confezioni o le pellicole, invece, determinano un alto rapporto superficie/volume, ovvero ridotte quantità di alimento in contatto con un'elevata superficie di materiale e quindi una maggior migrazione (Pocas e Hogg, 2007).

Anche lo spessore dell'imballaggio incide sul fenomeno: all'aumentare di questo la velocità di migrazione diminuisce. Tuttavia, studi condotti da Lau e Wong nel 1995 hanno dimostrato che la velocità raggiunge un valore costante da un determinato spessore in avanti. Questo è stato definito come lo spessore limitante, d_g , ed è stata provata la sua variazione con la natura del polimero. Ad esempio, nei polimeri poliolefinici, d_g diminuisce nell'ordine LDPE \rightarrow HDPE \rightarrow PP.

- Le caratteristiche dell'alimento in contatto

Per consentire il passaggio del migrante l'alimento non deve essere solo a contatto con il materiale, ma anche interagire con esso. Ad esempio, per la frutta fresca intera o per i prodotti alimentari secchi il problema della migrazione non è preso in considerazione dalla normativa data la ridotta capacità estrattiva.

Le principali caratteristiche che influenzano la capacità estrattiva di un alimento sono il contenuto di grassi, che conferisce una maggiore affinità per le sostanze lipofile (es.: la pellicola di PVC non può essere utilizzata a contatto di cibi grassi per il rilascio di plastificanti), l'attività dell'acqua (A_w), ovvero la quantità di acqua disponibile per le sostanze idrofile, il pH (es.: il foglio d'alluminio non può essere utilizzato a contatto di cibi acidi per il rilascio del metallo) e la polarità.

- Le condizioni di produzione e d'uso dell'imballaggio

Per definire in modo corretto il fenomeno della migrazione è importante considerare anche le condizioni del processo di produzione e le condizioni di distribuzione, stoccaggio e utilizzo del materiale e dell'imballaggio.

Tra i fattori che incidono sul trasferimento dei migranti il più rilevante è la temperatura perché è direttamente proporzionale all'entropia (grandezza che misura lo stato disordine di un sistema), ovvero al fenomeno che guida la migrazione. Per questo motivo, nella scelta del materiale d'imballaggio, è necessario considerare il metodo di conservazione scelto per l'alimento: se l'alimento è trattato termicamente deve resistere alle alte temperature e se è stoccato in cella frigorifera deve resistere alle basse. Ad esempio la pellicola in PVC non può essere utilizzata per la cottura in forno o a contatto con cibi caldi.

Altri fattori ambientali da considerare sono la pressione, l'umidità, le radiazioni luminose e l'ossigeno che, degradando il materiale possono favorire la migrazione di sostanze sconosciute

o non desiderate. Particolare attenzione è da prestare alle radiazioni ionizzanti (raggi X, radiazioni β e raggi γ) utilizzate per sterilizzare alcuni materiali. Queste possono determinare sulla macromolecola una frammentazione, che aumenta il rischio di migrazione o una reticolazione che, invece, conferisce una maggior compattezza e una minor tendenza alla cessione.

Esempi di sostanze migranti

4.1 Introduzione

La migrazione delle sostanze dai materiali d'imballaggio può incidere sulla sicurezza dell'alimento. Per questo motivo sono state condotte molte ricerche sui diversi migranti, soprattutto sugli additivi, sui monomeri e oligomeri e su tutte le sostanze estranee che potrebbero contaminare l'imballaggio e, di conseguenza, l'alimento. Tali ricerche mirano a conoscere la funzione della sostanza nel materiale, il suo comportamento di migrazione, la tossicologia e i metodi analitici per la scoperta e/o quantificazione.

In questo capitolo sono brevemente descritte le principali sostanze migranti riportando informazioni sulla tossicità e sulle metodologie analitiche utilizzate per la determinazione. Prima di trattare in modo specifico le sostanze è necessario dare alcuni cenni sulla tossicologia e sulle metodologie analitiche.

- Tossicologia

La tossicologia è la materia che studia le sostanze tossiche, cioè le sostanze che a contatto con il corpo umano possono

scatenare un effetto chimico che causa intossicazioni acute e croniche. L'effetto di tali sostanze dipende dal tipo di sostanza (struttura chimica, interazione con altre sostanze, ecc.), dalla dose assunta, dalla durata dell'esposizione e dal tipo di organismo (stato di salute, età, abitudini alimentari, ecc.).

Per tutelare la salute umana è necessaria un'adeguata valutazione dei potenziali effetti tossici delle sostanze, nonché la gestione dei pericoli e la comunicazione dei risultati alle autorità e alla popolazione. A tal proposito l'EFSA, nel 2005, ha introdotto una procedura per la valutazione e classificazione delle sostanze che possono essere utilizzate nei materiali a contatto con l'alimento. La prima fase prevede la determinazione dell'entità di migrazione e della tossicologia della sostanze dove ad ogni livello di migrazione corrispondono diverse informazioni tossicologiche (tabella 1).

Tabella 4.1 - Informazioni tossicologiche richieste dall'EFSA per la valutazione delle sostanze utilizzate nei materiali a contatto con l'alimento (EFSA 2005)

Migrazione < 0.05 mg/kg (dossier minimo)	➤ 3 studi mutagenici <i>in vitro</i>
0.05 mg/kg < Migrazione < 5 mg/kg (dossier intermedio)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 3 studi mutagenici <i>in vitro</i> ➤ studi sulla tossicità orale su 2 diverse specie per 90 giorni ➤ dati per dimostrare l'assenza di accumulo sull'uomo
5 mg/kg < Migrazione < 60 mg/kg (dossier completo)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 3 studi mutagenici <i>in vitro</i> ➤ studi sulla tossicità orale su 2 diverse specie per 90 giorni ➤ studi sull'assorbimento, distribuzione, metabolismo, escrezione ➤ studi sulla riproduzione (1 specie) e sullo sviluppo (2 specie) ➤ studi sulla tossicità a lungotermine/cancerogenicità (2 specie)

La seconda fase, invece, prevede la classificazione delle sostanze, in una serie di liste numerate da 0 a 9, secondo la loro tossicità, il livello di esposizione e i dati tossicologici disponibili (tabella 2). Solo le sostanze classificate nelle liste da 0 a 4 sono permesse (questa parte è la cosiddetta “lista positiva”), una volta incluse in tale lista possono essere utilizzate per varie applicazioni, a condizione che i limiti di migrazione stabiliti non siano superati.

Tabella 4.2 - Descrizione delle liste per la classificazione delle sostanze valutate o in corso di valutazione da parte dell'EFSA

Lista	Descrizione
0	sostanze permesse per le plastiche in contatto, come ingredienti alimentari o prodotti intermedi del metabolismo dell'uomo, per le quali un ADI non può essere stabilito
1	sostanze come per la quali è stato stabilito un ADI, un MTDI o un PTWI (es.: additivi alimentari)
2	sostanze per le quali è stato stabilito un TDI (es.: contaminante)
3	sostanze per le quali un ADI o un TDI potrebbe non essere stabilito, ma dove la presenza potrebbe essere accettata (es.: sostanze a lenta migrazione senza TDI ma con un limite di migrazione stabilito)
4	sostanze (monomeri o additivi) per i quali un TDI è stato stabilito, ma che potrebbero essere usati se la loro migrazione non è rilevabile o se i residui nella plastica sono ridotti al minimo possibile
5	sostanze che non dovrebbero essere utilizzate
6	sostanze per le quali c'è un sospetto di tossicità
7	sostanze per le quali sono richiesti dati tossicologici
8	sostanze con inadeguati, o senza, dati
9	sostanze che non dovrebbero essere valutate
W	lista di attesa per le nuove sostanze (non approvate a livello nazionale)
ADI (Acceptable Daily Intake, Quantità Giornaliera Accettabile) TDI (Tolerable Daily Intake, Quantità Giornaliera Tollerabile) PMTDI (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, Quantità Giornaliera Tollerabile Massima Provvisoria) PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake, Quantità Settimanale Tollerabile Provvisoria)	

- Metodologie analitiche

I metodi analitici sono fondamentali per lo studio della migrazione e per il monitoraggio di livelli di contaminazione eccessivi e potenzialmente dannosi. In generale le attività analitiche presenti in letteratura hanno l'obiettivo di identificare i potenziali migranti o contaminanti nei materiali di imballaggio a contatto con l'alimento, di determinarne il livello nei materiali e negli alimenti con i quali entrano in contatto e di individuare i fattori che ne influenzano la migrazione. Tipicamente la procedura di analisi prevede la preparazione del campione, l'estrazione, la purificazione e la determinazione finale del migrante di analisi.

La letteratura dispone di molte informazioni sull'analisi della migrazione e delle quantità nei materiali, ma le analisi sulle quantità negli alimenti sono ancora insufficienti. Inoltre, non essendoci dei protocolli analitici attendibili, gli studi utilizzano diverse procedure per determinare un dato composto in un dato campione (Sendòn Garcìa et al., 2007)

4.2 Gli additivi

Gli additivi sono un gruppo di sostanze aggiunte ai materiali d'imballaggio per migliorarne le caratteristiche o per favorirne una determinata funzione. Molto spesso c'è poca affinità tra l'additivo e la matrice in cui è disperso, sia per il basso peso molecolare, sia per ragioni chimiche (ad esempio sostanze polari disperse in matrice apolare) e questo può determinare la migrazione dell'additivo verso

l'alimento a contatto o l'estrazione da parte dell'alimento stesso. Gli additivi più comuni sono i plastificanti, gli stabilizzanti termici e gli stabilizzanti alla luce (assorbitori di UV), gli antiossidanti e gli agenti scivolanti.

4.2.1 I plastificanti

I plastificanti sono utilizzati per conferire flessibilità ed elasticità ai polimeri fragili, in particolare sono usati per rendere i polimeri rigidi di PVC facilmente trasformabili in film o contenitori. Nel campo dei materiali d'imballaggio alimentare i più utilizzati sono:

- gli ftalati: sono esteri dell'acido ftalico, ad esempio diottilftalato (DOP), diisonilftalato (DINP), il diisodecilftalato (DIDP), il dietililftalato (noto come DEHP);
- esteri degli acidi grassi: sono esteri dell'acido adipico (adipati), dell'acido sebacico (sebacati) o di altri acidi grassi, ad esempio adipato di bis-2-etilesile o adipato di ottile (DOA), sebacato di ottile, stearato di butile; acetiltributil citrato (ATBC);

I plastificanti, come la maggioranza degli additivi, non sono legati con legami chimici alla matrice polimerica e quindi possono facilmente migrare verso l'alimento che si trova a contatto; tale migrazione si presenta bassa negli alimenti acquosi, come frutta e verdura ed elevata nei cibi grassi, come burro, formaggi, salumi. In

letteratura sono riportati molti studi sulla migrazione dei plastificanti, ad esempio, già nel 1982, uno studio condotto da Sandberg et al. ha dimostrato che la migrazione di ftalati dalle pellicole impiegate per il confezionamento del formaggio è molto rapida: una perdita del 25% di ftalati dalla pellicola dopo 30 minuti di contatto a temperatura ambiente. Uno studio del 1987 condotto da Startin et al., invece, ha provato che la migrazione del DEHA da diverse pellicole alimentari in PVC aumenta con il tempo di contatto e con la temperatura di esposizione e che raggiunge i maggiori livelli dove c'è un contatto diretto tra pellicola e alimento e dove l'alimento ha un alto contenuto di grassi nella superficie di contatto.

- Tossicologia

Negli ultimi anni i plastificanti hanno riscosso molto interesse nella collettività dal punto di vista igienico. Mentre il butil stearato, l'acetiltributil citrato, gli alchil sebacati e adipati sono plastificanti a bassa tossicità comunemente utilizzati, per gli ftalati sono state apportate delle restrizioni per il potenziale effetto carcinogenico ed estrogenico rilevato in alcuni studi tossicologici. In generale sono stati evidenziati effetti nocivi sulla riproduzione, malformazioni fetali, danni e tumori epatici.

Di seguito sono riportati gli effetti tossici dei principali ftalati e le relative restrizioni adottate.

- Di-2-etilesil ftalato (DEHP)

Nel 1982 è stato classificato dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC, International Agency for Research on Cancer) come probabile cancerogeno per l'uomo. La sua attività mutagenica non è ancora stata accertata, ma il suo principale prodotto di degradazione, il mono etilesilftalato (MEHP) è risultato positivo a diversi test di mutagenesi. Inoltre, gli studi sulla capacità riproduttiva dei topi hanno dimostrato che può dar luogo ad alterazioni sul sistema riproduttivo sia nei maschi che nelle femmine (Swedish Chemical Inspectorate, 1996).

La normativa europea prevede l' utilizzo del plastificante solo in materiale a contatto con alimenti non grassi e un LMS pari 1,5 mg/kg di alimento.

- Butilbenzil ftalato (BBP)

È accertata la capacità di indurre leucemia mononucleare in caso di lunga esposizione a concentrazioni medio alte (Toppari et al.,1996). La normativa prevede un utilizzo per tutti i tipi di alimento e un LMS pari a 30 mg/kg di alimento.

- Dibutil ftalato (DBP)

Non sono disponibili studi sul potere cancerogeno, ma il prodotto di degradazione mono butilftalato (MBP) è stato messo in relazione con il tumore epatico nei roditori (Toppari et al.,1996). La normativa prevede un utilizzo solo

a contatto con alimenti non grassi e un LMS pari a 0,3 mg/kg.

Inoltre, per tutti i suddetti ftalati è stata messa in evidenza, sia in esperimenti di laboratorio, sia per esposizioni umane, la capacità di alterare la funzionalità del sistema endocrino, specialmente degli ormoni sessuali steroidei e degli ormoni tiroidei (Jobling et al.,1995). Per questo motivo vengono classificati come distruttori endocrini (Endocrine Disrupting Chemicals, EDC). Esempi di effetti tossici riscontrati sono la pubertà precoce (Colon et al., 2000), la riduzione della durata della gravidanza (Latini et al., 2003) e l'endometriosi (Cobellis et al., 2003)

- Metodologia analitica

Per una determinazione gas cromatografica dei plastificanti nelle matrici alimentari complesse, è stata proposta la tecnica della diluizione isotopo stabile GS-MS (gas cromatografia-spettrometria di massa). In questo metodo gli analiti non classificati sono coeluiti nello stesso picco gascromatografico in quanto, grazie alla loro differente massa, possono essere misurati separatamente e simultaneamente. L'analizzatore da impiegare nella spettrometria di massa, che avere la miglior precisione e sensibilità è a trappola ionica (ion trap) (Lau e Wong, 1996).

Un esempio di metodo specifico è riportato da Kobndyli et al (1992): è un metodo indiretto che permette lo studio della migrazione di ftalati e adipati dai film di polivinilcloride (PVC)

nella carne macinata. Gli esteri plastificanti sono determinanti indirettamente dopo l'estrazione, saponificazione e quantificazione tramite GS dei loro costituenti alcolici.

4.2.2 Gli stabilizzanti termici

Gli stabilizzanti termici prevengono la degradazione del materiale d'imballaggio polimerico provocata dal calore. Così, aumentando la stabilità termica, il polimero può essere lavorato a temperature più alte e si riducono le eventuali discolorazioni e deterioramenti che avvengono durante la trasformazione e la conservazione. La degradazione termica, in base alla struttura chimica del polimero, deriva da processi di ossidazione, di idrolisi o di dealogenazione e per ogni processo deve essere utilizzato lo stabilizzante più idoneo.

Generalmente nelle materie plastiche sono ampiamente utilizzati gli oli epossidici⁷ di semi e vegetali, sia come stabilizzanti termici, sia come lubrificanti e plastificanti. Essi sono frequentemente contenuti in materiali come il polivinilcloruro, polivinilidencloruro e polistirene, a livelli compresi tra 0.1 e 27%. Il più importante è l'olio di semi di soia epossidato (ESBO, Epoxidised SoyaBean Oil), impiegato soprattutto per le guarnizioni in PVC di coperchi metallici a vite destinati alla chiusura ermetica di vasi e bottiglie di vetro.

⁷ **epossidico**: gruppo contenente un atomo di ossigeno legato a due atomi di carbonio adiacenti a formare un anello triatomico.

L'ESBO dal contatto tra l'alimento e la guarnizione dei coperchi può migrare nei prodotti, in particolare negli alimenti oleosi e grassi e nelle piccole confezioni, ed essere assimilato dal consumatore. Tuttavia, il consumo di derrate alimentari contenenti ESBO non è dannosa per la salute in quanto le derrate alimentari in questione vengono consumate in quantitativi limitati (ad esempio pesto o funghi sott'olio) e anche nel caso di superamento del limite di migrazione globale non ci sono rischi per la salute.

- Tossicologia

In generale la tossicità degli oli epossidici è influenzata dalla purezza, dato che il residuo di ossido di etilene è piuttosto tossico e dalla massa molecolare (negli oli epossidici puri la tossicità diminuisce con l'aumento della massa molecolare, cioè con la diminuzione della solubilità).

Per quanto riguarda l'ESBO le caratteristiche tossicologiche sono ben documentate: non è né cancerogeno né mutageno, non reca danni alla fertilità e solamente a dosi molto elevate può indurre leggere intossicazioni.

La dose giornaliera tollerabile (TDI) dell'ESBO è di 1 mg/kg di peso corporeo, essa si basa su un livello privo di effetti pari a 140 mg/kg di peso corporeo/giorno e ottenuto tramite uno studio di due anni sulla variazione ponderale degli organi del ratto.

Tuttavia, studi condotti dall'EFSA hanno dimostrato che l'esposizione dei bambini piccoli all'ESBO può superare la TDI e quindi la Commissione europea ha abbassato il limite di migrazione specifica, per le guarnizioni in PVC usate per

sigillare vasetti in vetro contenenti alimenti per lattanti e per bambini, da 60 a 30 mg/kg.

- Metodologie analitiche

Nel 1994 Han et al hanno introdotto un semplice metodo gas cromatografico per la scoperta dell' ESBO in materiali d'imballaggio. L'ESBO è estratto dal materiale con il toluene, l'estratto di toluene in seguito è agitato con 25% (w/w) di idrossido di tetrametilammonio in metanolo per 10 minuti, è aggiunta l'acqua e lo strato di toluene viene asciugato con sodio solfato anidro. Gli esteri metilici di acidi mono, di- e tripossioctadecanoici così prodotti sono determinati utilizzando una colonna capillare WCOT⁸ (5m x 0.5 mm I.D.) con un film di 0.15 µm di fase stazionaria e operando con un programma di temperatura da 100 a 240°C a 10°C/min. Il gas carrier impiegato è l'elio e gli analiti sono rivelati con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detection).

4.2.3 Gli antiossidanti

Gli stabilizzanti della luce e gli antiossidanti sono gli additivi normalmente utilizzati per ridurre gli effetti dell'invecchiamento di un materiale d'imballaggio, dato che l'ossigeno e le radiazioni solari, attraverso i meccanismi di ossidazione, sono gli agenti che più danneggiano i polimeri.

⁸ **colonne capillari WCOT**: colonne capillari in cui la fase stazionaria, liquida, aderisce direttamente o viene legata chimicamente alle pareti della colonna; sono le più usate nei laboratori di tutto il mondo.

Gli antiossidanti rallentano il processo di ossidazione interrompendo le reazioni di propagazione dei radicali liberi attraverso la loro preferenziale degradazione. Essi possono essere antiossidanti sintetici come il *terz*-butil-idrossianisolo (BHT), molecole contenenti gruppi fenolici sostituiti, fosfiti organici o idracidi.

- Tossicologia

Dal punto di vista dell'accettabilità igienica molti fenoli sostituiti sono stati riconosciuti non tossici e presentano buoni effetti di stabilizzazione. I fosfiti arilsostituiti, invece, sono considerati tossici. Ciò nonostante, alcuni di loro sono stati trovati nelle liste positive di numerosi paesi, spesso accompagnati da precisi requisiti di purezza. Questo a causa dei derivati trisostituiti che sono molto tossici al confronto dei mono e disostituiti (Lau e Wong, 2002).

Per gli alti derivati di mono e diidrossibenzofenoni e i benzotriazoli la tossicità non è elevata, tuttavia sono ancora oggetto di studio per i possibili effetti genetici. Per questo motivo il loro uso come antiossidanti nei materiali di imballaggio è consentito solo se non sono in contatto con le derrate alimentari contenenti grassi.

- Metodologie analitiche

Il metodo di cromatografia liquida a fase inversa (Reverse Phase Chromatography, RPC) era il più utilizzato per determinare gli antiossidanti nei materiali di imballaggio poliolefinici. Tuttavia, nei primi anni novanta, sono state

proposte le applicazioni delle tecniche di cromatografia a fluido supercritico (SFC, Size Exclusion Chromatography).

Nel 1994 Bücherl et al. hanno proposto, invece, un metodo analitico rapido per la determinazione degli antiossidanti utilizzando la tecnica SFC accoppiata con l'estrazione a fluido supercritico (SFE) e la spettrometria di massa (MS). Tale accoppiamento unisce l'efficienza di estrazione e di separazione del SFC-SFE per gli antiossidanti, che sono termostabili e hanno un alto peso molecolare, alle potenti abilità di identificazione della spettrometria di massa, la quale può lavorare in una vasta gamma di massa e con un'alta risoluzione.

4.2.4 Gli stabilizzanti della luce

Per migliorare le caratteristiche di disgregazione a lungo termine dei materiali d'imballaggio polimerici è necessario utilizzare, insieme agli antiossidanti, molecole in grado di assorbire le radiazioni solari: gli stabilizzanti della luce. Questo perché gli antiossidanti ritardano efficacemente le reazioni di fotoossidazione, ma vengono consumati rapidamente.

Gli stabilizzanti della luce sono utilizzati soprattutto per le poliolefine e, in particolare sono impiegate le ammine ritardanti polimeriche (HALS), come il Tinuvin 622 e il Chimisorb 944. Le HALS sono stabilizzanti molto efficienti in quanto sono capaci di rigenerarsi dopo aver eliminato i radicali dal sistema e ciò permette di raggiungere buoni livelli di stabilizzazione con basse concentrazioni di additivo. Tutte le principali HALS

commercialmente disponibili sono basate su modificazioni della tetrametil piperidina.

- Metodologie analitiche

Il metodo di determinazione delle HALS nei materiali d'imballaggio comporta la dissoluzione della poliolefina, derivata per precipitazione ed estrazione con acido solforico, per separare l'azoto cicloalifatico contenente le HALS dagli altri additivi, quali antiossidanti e scivolanti. Gli estratti in seguito sono determinati quantitativamente e qualitativamente attraverso la gascromatografia di pirolisi (Pyrolysis Gas Chromatography, PGC) (Perlstein e Orme, 1985).

4.3 I monomeri e gli oligomeri

I monomeri e gli oligomeri sono sostanze, di diversa natura, che residuano nel materiale d'imballaggio polimerico a causa di una reazione incompleta e che, in appropriate condizioni, migrano nella derrata alimentare. Di solito le norme igieniche limitano il contenuto di monomeri residui nei materiali di partenza e negli imballaggi perché sono sostanze reattive riguardo agli organismi viventi, e perciò più o meno tossiche.

Di seguito sono trattate la tossicologia e le metodologie analitiche dei principali monomeri residui, quali stirene, vinil cloride, bisfenolo A diglicidil etere (BADGE), caprolattame e degli oligomeri del polietilene tereftalato.

4.3.1 Lo stirene

Lo stirene (noto anche come stirolo, feniletilene o vinilbenzene) è un idrocarburo aromatico a basso peso molecolare che, data la facilità con cui polimerizza, è utilizzato nella fabbricazione di numerose materie plastiche, tra cui il polistirene (PS), l'acrilenenitrile-butadiene-stirene (ABS) e lo stirene-acrilonitrile (SAN).

- Tossicologia

La tossicologia acuta dello stirene non è molto elevata, può causare cefalea, vertigini, irritazione delle prime vie aeree e sonnolenza. A lungo termine, invece, è un possibile cancerogeno perché, grazie alla liposolubilità, può avere effetti sui tessuti ricchi di lipidi, tra cui il Sistema Nervoso Centrale (SNC). Può quindi provocare alterazioni neurologiche, ma anche alterazioni a carico del sangue, alterazioni della funzionalità epatica e turbe digestive. Il metabolismo dello stirene, inoltre, genera un metabolita, l'ossido di stirene, classificato come probabile cancerogeno per l'uomo e coinvolge il fenilossirano che è un composto mutagenico.

- Metodologia analitica

Per la determinazione dello stirene, a seconda del tipo di alimento, esistono diversi metodi di analisi. Nel caso di alimenti non grassi il campione è separato per volatilizzazione o estratto con solventi polari e quantificato con GC dello spazio di testa statico o dinamico con rivelatore FID o MS. Nel caso di alimenti

non grassi, invece, il campione è separato per volatilizzazione o estratto con solventi polari non miscibili nei grassi e analizzato con HPLC (cromatografia liquida ad alta prestazione) con rivelatore UV o a fluorescenza (Sendòn Garcìa, 2007).

4.3.2 Il cloruro di vinile

Il cloruro di vinile monomero (CVM) è un idrocarburo clorurato insaturo utilizzato per la produzione del suo polimero: il cloruro di polivinile (PVC). È un monomero artificiale (in natura non esistono molecole composte di cloro e carbonio) prodotto sostituendo l'atomo di idrogeno dell'etilene con un atomo di cloro.

- Tossicologia

Il CVM è un composto altamente tossico con un'attività oncogena riconosciuta da tempo.

La tossicità acuta si manifesta a concentrazioni superiori a >4000 ppm con depressione del sistema nervoso centrale, cefalea, nausea e, nei casi più gravi, morte per crisi respiratoria. Nel lungo periodo, invece, l'esposizione al CVM può causare delle irritazioni croniche della pelle, come le lesioni sclerodermiche,⁹ e delle alterazioni nelle dita e nelle mani, come l'acroosteolisi¹⁰. Inoltre è un cancerogeno riconosciuto, correlato con certe forme di cancro del fegato, principalmente

⁹ **lesioni sclerodermiche:** lesioni legate alla sclerodermia, una malattia caratterizzata dall'indurimento progressivo della cute che diventa atrofica, dura e pigmentata.

¹⁰ **acroosteolisi:** patologia degenerativa delle ossa

l'epatomegalia¹¹, la fibrosi epatica e il raro angiosarcoma epatico.

- Metodologie analitiche

Data l'elevata tossicità del CVM, il livello di monomero nei materiali d'imballaggio alimentare in PVC è strettamente disciplinato, come pure il livello di monomero residuo e il grado di migrazione negli alimenti (Direttiva 78/142/CEE). Due direttive, inoltre, (80/766/CEE e 81/432/CEE) fissano il metodo di analisi per il controllo dei limiti legali che consiste nella determinazione del CVM mediante gascromatografia dello spazio di testa. Il rivelatore da utilizzare è a ionizzazione di fiamma, ma se il limite è superato è necessario confermare il risultato impiegando altri rivelatori o la spettrometria di massa.

Altri composti da analizzare sono i tetrametri di vinil cloride, la cui migrazione è stata osservata in uno studio del 1996. Tali oligomeri, non convivendo le caratteristiche strutturali del vinil cloride, non sono tossici come il monomero; tuttavia come organocloruri¹² la loro migrazione è di interesse. Generalmente per la determinazione è utilizzata l'estrazione con esano e l'analisi gas cromatografica con rivelatore a cattura elettronica (Electron Capture Detection, ECD) (Castle et al., 1996)

¹¹ **epatomegalia**: ingrossamento del fegato.

¹² **organocloruri**: sostanze che si formano quando il cloro si lega al carbonio, ad esempio i clorofluorocarburi (CFC), il DDT e i policlorobifenili (PVB). Attualmente sono oggetto di studio i loro effetti sul sistema endocrino dell'uomo.

4.3.3 Il caprolattame

Il caprolattame (o ϵ -caprolattame) è il lattame dell'acido 6-amminoesanoico e rappresenta la materia prima per la produzione del poliammide 6 (comunemente detto “nylon 6”), che ne è il polimero.

- Tossicologia

Uno studio ha dimostrato la migrazione di una vasta quantità di oligomeri del nylon 6 e dei residui di caprolattame nell'acqua bollente e questo rappresenta un problema per i poliammidi destinati a contenere gli alimenti durante la cottura. Il caprolattame, infatti, oltre alla tossicità acuta per ingestione, può causare effetti minori prolungati sulla termoregolazione e un sgradevole sapore amaro nei cibi (Barkby et al., 1993).

- Metodologia analitica

Nel 1994 è stato messo a punto un metodo analitico per la determinazione caprolattame negli alimenti. Gli alimenti sono estratti con una miscela etanolo:acqua (1:2) contenente caprolattame come standard interno e l'estratto è impoverito dai grassi utilizzando esano, inseguito tale estratto è analizzato mediante cromatografia liquida accoppiata con spettrometria di massa (HPLC/MS). Tale metodo è stato applicato all'analisi di 50 alimenti destinati alla vendita al dettaglio confezionati con nylon-6 e il caprolattame è stato rilevato e confermato in nove dei 50 campioni, in un range di valori tra 2,8 e 13 mg/kg. Tutti i valori di migrazione si trovavano al di sotto del limite di

migrazione specifica per il caprolattame vigente in Europa, che è di 15 mg/kg, e sono stati rilevati in confezioni destinate al riscaldamento degli alimenti. Ad esempio confezioni contenenti sugo di carne da riscaldare nell'imballaggio oppure sacche di nylon per riscaldare gli alimenti mediante bollitura o forno a microonde (Bradley et al., 2004).

4.3.4 Il bisfenolo A

Il bisfenolo A è una sostanza utilizzata nella produzione di policarbonato (PC) e di resine epossidiche (es. BADGE). Il policarbonato è un materiale plastico usato per la produzione di imballaggi alimentari, quali biberon, stoviglie, recipienti e bottiglie per acqua e latte; le resine epossidiche, invece, sono impiegate per il rivestimento protettivo interno delle lattine e delle scatolette, per il rivestimento dei coperchi in metallo delle bottiglie di vetro e per il rivestimento dei contenitori per lo stoccaggio del vino.

Il bisfenolo A, in seguito ad una mancata condensazione, alla rottura dell'imballaggio o all'esposizione ad alte temperature, può migrare nell'alimento. Ad esempio, in uno studio del 2002 Munguia et al. hanno testato il livello di cessione di BPA, dal rivestimento epossidico di un recipiente per alimenti, in diversi simulanti e a diverse temperature. Nella prima prova è stato utilizzato come simulante una soluzione di acido acetico al 3%: i contenitori prima sono stati lasciati a 25°C per 0, 40, 70 e 160 giorni e successivamente, i due terzi dei contenitori, sono stati processati al calore e conservati a 25 e 35°C per gli stessi periodi di tempo. I

risultati hanno indicato un effetto di cessione dopo 40 giorni a 25°C, con un aumento nei contenitori conservati a 35°C ed un picco a 35°C dopo 160 giorni. Tuttavia, il livello di cessione riscontrato è inferiore a quello stabilito dalla legislazione europea (0.06 mg/kg). La seconda prova è stata condotta nelle stesse condizioni di tempo e temperatura, impiegando acqua distillata come simulante e anche in questo caso il calore aumenta la cessione di BPA, che comunque rimane al di sotto dei limiti di legge. La conservazione a temperatura ambiente, invece, non ha mostrato nessun effetto.

- Tossicologia

La tossicità del BPA è da anni oggetto di studio e, in particolare, l'attenzione è stata rivolta all'esposizione nei neonati e nei bambini. Da alcuni studi, infatti, è emerso che i biberon in policarbonato usati ripetutamente tendono a rilasciare maggior quantità di BPA rispetto ai biberon nuovi. È stato osservato, inoltre, che lo studio della migrazione dopo 3 contatti consecutivi, così come prescritto dalla normativa europea, non permette di identificare un aumento del rilascio di BPA con il tempo (Central Science Laboratory, 2004), mentre l'aumento di rilascio è evidenziato mediante simulazioni di lavaggio ripetuto in lavastoviglie (Brede et al., 2003) o utilizzando biberon usati da più di 3 mesi (Tan & Mustafa, 2003). Ad ulteriore conferma della potenziale tossicità nelle prime fasi della vita, studi sperimentali hanno determinato che il BPA può essere un antagonista del recettore nucleare per l'ormone tiroideo (Zoeller et al., 2005) e che le esposizioni durante la gravidanza e la vita

neonatale possono avere effetti permanenti a carico dello sviluppo neurocomportamentale (Adriani et al., 2003).

Inoltre, nel 2008 studi istituiti dai National Institutes of Health (l'agenzia governativa della sanità Usa), hanno osservato che il BPA potrebbe accelerare la pubertà, aumentare il rischio di tumori a seno e prostata e dare problemi neurologici. Questi studi sono stati condotti in laboratorio sui roditori e non sono stati ancora stati verificati alle basse dosi di esposizione. Comunque le autorità sanitarie statunitensi e canadesi, visti i probabili effetti tossici, hanno deciso di mettere al bando tutti i materiali che contengono BPA, a partire dai biberon per l'alimentazione dei neonati.

In Europa, i più recenti studi condotti per l'EFSA, hanno dimostrato effetti nocivi sul sistema endocrino solo ad alte dosi e differenze nel metabolismo del BPA tra roditori e uomo che portano a una differente tossicità. Ad esempio, è stato riscontrato che il topo espelle molto più lentamente il BPA rispetto all'uomo (nell'uomo la biodisponibilità è estremamente bassa) e che è molto più sensibile agli estrogeni. Inoltre, è stato osservato che il TDI fissato dall'EFSA (0,05 mg di BPA/kg di peso corporeo/die) è molto superiore rispetto alla reale esposizione della popolazione al BPA attraverso la dieta. Comunque, l'Europa attende l'esito di ulteriori studi per prendere una decisione definitiva in merito all'utilizzo del BPA.

- Metodologia analitica

Per la determinazione del BPA nell'alimento il metodo più idoneo prevede l'estrazione della sostanza con solventi polari

per alimenti non grassi e con solventi polari immiscibili nei grassi per alimenti grassi e l'analisi tramite HPLC. Data l'ottima risposta, i rivelatori impiegati sono UV o a fluorescenza (Sendòn García, 2007).

4.3.5 Il bisfenolo A diglicidil etere (BADGE)

Il bisfenolo A diglicidil etere (BADGE) è una resina epossidica del tipo bisfenolo A che, nell'industria alimentare, è impiegata per il rivestimento interno delle lattine, dei coperchi metallici, dei serbatoi e dei tini. Tale rivestimento ha lo scopo di proteggere le superfici metalliche a contatto con gli alimenti dalla corrosione e di evitare una cessione dei metalli all'alimento. Tuttavia, anche il BADGE a contatto con i prodotti alimentari, soprattutto grassi, può cedere i propri residui all'alimento e, a causa della tossicità, tale migrazione deve essere controllata.

Attualmente, per il BAGDE è fissato un TDI di 0,15 mg/kg di peso corporeo e la normativa europea stabilisce che la somma dei livelli di migrazione di BADGE, insieme ai suoi derivati, non deve superare 1 mg/kg nei prodotti alimentari.

- Tossicologia

Le caratteristiche tossicologiche del BADGE sono ancora oggetto di studio. Finora gli studi hanno dimostrato che il BADGE presenta un'azione citotossica nei tessuti alquanto specifica, inoltre, è stata dimostrata mutagenicità in vitro ed effetti epatotossici nel ratto a lungo termine. Non presenta,

invece, effetti terarogeni e non interferisce con la fertilità. Per quanto riguarda la cancerogenicità, non essendo disponibili sufficienti informazioni, il BADGE è classificato dalla IARC come non cancerogeno per l'uomo

- Metodologia analitica

Per determinare la migrazione del BADGE dall'imballaggio all'alimento il metodo più sensibile e preciso prevede l'utilizzo dell' HPLC con rivelatore a fluorescenza che consente una rivelazione a livelli molto bassi (Peterson et al., 2003).

4.4 I contaminanti

Oltre agli additivi e ai monomeri residui presenti nei materiali d'imballaggio, esistono altre fonti di contaminazione degli alimenti. In appropriate condizioni, infatti, possono migrare nella derrata alimentare i prodotti di decomposizione o di reazione provenienti dagli additivi o dai monomeri. Ad esempio, dalla decomposizione dei adesivi poliuretanicici si ottengono monomeri isocianici che, reagendo con l'acqua, originano le ammine aromatiche primarie. Inoltre, attraverso il diretto contatto con gli alimenti, possono migrare i residui dei prodotti chimici utilizzati nella lavorazione dei materiali d'imballaggio (ad esempio, l'ITX è un residuo del processo di stampa) e dall'ambiente circostante alcune sostanze (pesticidi, detersivi, ecc.) possono contaminare il materiale d'imballaggio e migrare nell'alimento. Alcuni esempi tipici di contaminanti sono brevemente descritti di seguito.

4.4.1 I prodotti di decomposizione

La difeniltiourea è un tipo di stabilizzante termico utilizzato nella produzione del film di PVC. La presenza di questo composto e dei suoi prodotti di decomposizione, comprendenti l'isotiocianatobenzene, l'anilina e la difenilurea, è stata rilevata nei materiali d'imballaggio alimentare e negli alimenti da un studio condotto nel 1984, utilizzando il metodo HPLC con diclorometan-etanolo come fase mobile (Beckman e Niebergall, 1984).

Per quanto riguarda la pericolosità della migrazione, è più preoccupante la presenza dei prodotti di decomposizione che della difeniltiourea stessa. Ad esempio l'anilina, nota anche come fenilammina o amminobenzene, è un cancerogeno riconosciuto per l'uomo che provoca soprattutto tumori della vescica, ma anche tumori renali, cutanei, epatici e del sangue. La molecola di per sé non è attiva in quanto richiede una previa metabolizzazione nel fegato per potersi trasformare in chinoni. Queste sono molecole che reagiscono facilmente con specifici residui di proteine e con gli acidi nucleici formando dei legami irreversibili; possono, ad esempio, inattivare permanentemente gli enzimi o portare a rotture delle eliche del DNA.

A tal proposito la normativa europea prevede per la difeniltiourea un limite di migrazione specifica pari a 3 mg/kg, mentre vieta l'utilizzo di materiali che rilasciano ammine aromatiche (esprese come anilina) al di sopra del limite di rilevabilità 0,01 mg/kg.

4.4.2 Il benzene

Il benzene (o benzolo) è un idrocarburo aromatico usato come intermedio per la produzione di sostanze chimiche destinate alla produzione di polimeri. I composti più importanti prodotti dal benzene sono lo stirene, utilizzato per la sintesi di diversi polimeri, l'acido tereftalico utilizzato per la sintesi del polietilentereftalato, ed il cicloesano, utilizzato per la sintesi di nylon.

Per quanto riguarda la tossicità acuta del benzene, assumere cibi o bevande contaminati da alte dosi può causare vomito, sonnolenza, convulsioni, tachicardia e anche la morte (la dose letale stimata per l'uomo di 125 mg/kg). L'esposizione a lungo termine al benzene, invece, manifesta i più gravi effetti a carico del sangue: può danneggiare il midollo osseo e provocare un calo del numero dei globuli rossi portando all'anemia, ostacolare la coagulazione del sangue, deprimere il sistema immunitario e determinare la comparsa di leucemia. Per questo motivo la IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) classifica il benzene nel gruppo delle sostanze per le quali è stato accertato il potere cancerogeno nell'uomo.

La contaminazione degli alimenti da parte del benzene è stata determinata per la prima volta in uno studio del 1994, dove Komolprasert et al osservarono la possibilità di migrazione del composto dalle bottiglie di PET contaminate. Sempre nel 1994, fu condotto un altro studio allo scopo di misurare la quantità di benzene presente nell'imballaggio alimentare plastico e la sua migrazione nell'alimento. La tecnica utilizzata per la determinazione del livello di benzene, in quanto composto volatile,

era la gas cromatografia dello spazio di testa dinamica. Il campione di alimento o di imballaggio veniva scaldato per 30 min in una provetta sigillata a 250°C e il gas dello spazio di testa era analizzato tramite la GC/MS nella forma di monitoraggio a selezione ionica (le Sech et. al.,1994).

4.4.3 Il naftalene

Il naftalene è un idrocarburo aromatico policiclico (IPA) considerato nocivo per l'uomo, soprattutto per ingestione e pericoloso per l'ambiente. Inoltre, può dare effetti cancerogeni, ma le informazioni disponibili sono ancora insufficienti per classificarlo come tale.

Il naftalene è un esempio di contaminante ambientale che può migrare nell'imballaggio, ad esempio alti livelli di vapore di naftalene in aria sono stati ritrovati nei luoghi esposti alle vernici e ai repellenti per lepidotteri a base di naftalene. A tal proposito Lau et al hanno osservato che, in un ambiente contenente una quantità considerevole di naftalene, la concentrazione di naftalene nel latte contenuto in una bottiglia di polietilene a bassa densità (LDPE) aumentava con il tempo di conservazione. L'effetto del vapore di naftalene in aria sul livello di contaminazione nel latte è stato in seguito analizzato tramite l'estrazione in eptano del naftalene, dal latte e dal materiale d'imballaggio (LDPE) e la sua determinazione con la tecnica gas cromatografica. Lo studio, infine, ha concluso che il naftalene in aria poteva essere assorbito attraverso l'imballaggio in LDPE e che, successivamente, migrava nel latte in

esso contenuto. In altri studi Lau et al hanno osservato un incremento del grado di migrazione del naftalene con il contenuto dei grassi del latte e sviluppato un modello matematico per descrivere la migrazione del naftalene dall'atmosfera al latte (Lau e Wong, 1995).

Esempi di modelli matematici predittivi

5.1 Introduzione

Per un' adeguata stima dell'esposizione nella dieta agli additivi e ai contaminanti tossici, provenienti dal materiale d'imballaggio, i dati di migrazione devono essere combinati con le informazioni sull'uso dell'imballaggio alimentare secondo la seguente equazione (Pocas e Hogg, 2007):

$$\begin{array}{l} \text{ESPOSIZIONE} = \text{MIGRAZIONE} * \text{USO} \\ \text{(mg/persona/giorno)} \quad \text{(mg/dm}^2\text{)} \quad \text{IMBALLAGGIO} \\ \quad \text{(dm}^2\text{/persona/giorno)} \end{array} \quad (1)$$

I dati sull'uso dell'imballaggio sono facilmente reperibili (indagini di mercato, informazioni dai produttori degli imballaggi e degli alimenti, ecc.) mentre i dati di migrazione devono essere ottenuti mediante analisi di laboratorio che, data la complessità delle matrici alimentari e le basse concentrazioni della sostanza migrante nell'alimento (da 10 ppb a 60 ppm), sono molto lunghe e costose.

Per superare tali difficoltà sono stati sviluppati dei modelli matematici per la teorica previsione della migrazione. La

valutazione assistita da computer, infatti, è più veloce, ha un costo molto più contenuto e presenta risultati più accurati rispetto alle prove in laboratorio.

5.2. Le fasi della creazione di un modello matematico predittivo

I modelli matematici possono essere stocastici, in grado di valutare gli effetti di componenti casuali o deterministici, in grado di descrivere fenomeni nei quali non sono presenti o non sono valutate le componenti accidentali. Per il fenomeno della migrazione sono utilizzati i modelli deterministici che consentono di ottenere una sovrastima della possibile contaminazione, cioè modelli prudenziali.

In generale, per la creazione di un modello matematico la prima fase consiste nel reperire tutte le assunzioni, equazioni e algoritmi descrittivi del sistema. Nel caso della migrazione dai materiali d'imballaggio sono considerate le leggi della diffusione di Fick, anche se non descrivono in modo completo il fenomeno e le principali assunzioni sono: il materiale polimerico è omogeneo, l'alimento è liquido, i migranti sono omogeneamente distribuiti nel materiale e nell'alimento e l'interfaccia non oppone resistenza. Inoltre, il fenomeno deve essere rappresentato in maniera dinamica, ovvero in funzione del tempo.

La seconda fase prevede la quantificazione dei parametri da impiegare nel modello specificando i relativi valori; nel caso delle sostanze migranti il parametro principale è il coefficiente di

diffusione del migrante, nel materiale (D) e nell'alimento (D_A), determinato attraverso la seguente equazione:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2)$$

dove:

D = coefficiente di diffusione (cm^2/s)

D_0 = fattore pre-esponenziale

E_A = energia di attivazione (J)

R = costante universale dei gas ($8,314 \text{ J/molK}$)

T = temperatura (K)

Altri parametri utilizzati sono, ad esempio, il coefficiente di partizione del migrante (K) nel materiale e nell'alimento, la concentrazione iniziale del migrante nel materiale ($C_{P,0}$) e la concentrazione nell'alimento dopo un certo tempo ($C_{A,t}$), il volume dell'imballaggio (V_P) e quello dell'alimento (V_A), lo spessore del materiale (l_P) e il tempo di contatto (t).

Infine, la terza fase consiste nella risoluzione del modello matematico utilizzando uno strumento di calcolo capace di risolvere le equazioni rappresentative del sistema. Al termine di questo processo è necessario procedere alla valutazione, spiegazione e rappresentazione dei risultati.

I principali fattori utilizzati nei modelli per descrivere il fenomeno della migrazione sono

5.3 I principali esempi di modelli matematici predittivi

Gli studi condotti sul fenomeno della migrazione hanno dimostrato che è di natura fisica ed è quindi possibile la descrizione attraverso modelli matematici. Il modello più semplice, Eq. (3) è stato proposto nel 1975 da Crank per predire il grado di migrazione di una sostanza dal materiale polimerico al solvente di estrazione.

$$M_t = 2C_{P,0} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (3)$$

dove

M_t = migrante totale dal materiale polimerico nel tempo t

$C_{P,0}$ = concentrazione iniziale di migrante nel materiale polimerico

D = coefficiente di diffusione del migrante nel materiale polimerico

Tale equazione assumeva che il solvente è ben misciato e non satura con il migrante e che il polimero è sufficientemente spesso per mantenere la concentrazione di migrante al valore originale $C_{P,0}$. Tuttavia, i risultati mostravano una tendenza di sovra stima della reale migrazione.

Nel 1982 tale equazione fu modificata da Till et al. per renderla applicabile ai casi reali dove le fasi solventi (alimenti) sono immobili. Supponendo che in queste fasi la migrazione avviene tramite diffusione, nel modello fu incluso il coefficiente di diffusione del migrante nell'alimento. L'equazione risultante era la seguente:

$$M_t = 2C_{P,0} \sqrt{\frac{2D \cdot t}{\pi}} \cdot \left[\frac{\beta}{(1 + \beta)} \right] \quad (4)$$

dove $\beta = K \sqrt{\frac{D_s}{D}}$ e K è il coefficiente di partizione di equilibrio e D_s rappresenta il coefficiente di diffusione del migrante nel solvente immobile (alimento).

Questo modello nel 1990 fu applicato da Mercer et al. per stimare la migrazione del DEHA dal film di PVC in diversi alimenti, ma i risultati non concordarono con i livelli realmente determinati.

Un altro modello fu ricavato da Lau and Wong (1997) partendo dalla seconda legge di Fick, Eq. (5).

$$M_t = \frac{2\sqrt{D_A t} \cdot KC_{P,0}}{1 + K\alpha} \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \text{ierfc}\left(\frac{L}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad (5)$$

dove $\alpha = \left(\frac{D_A}{D}\right)^{\frac{1}{2}}$ e $\text{ierfc}(x)$ sono funzioni complementari degli errori.

Malgrado la complessità dell'equazione finale, i risultati stimati concordavano con i livelli reali di migrazione. Sempre Lau e Wong nel 1995 proposero un modello per prevedere l'entità della migrazione nel caso di contaminati provenienti dall'ambiente circostante e osservarono che i risultati si adattavano molto bene ai dati sperimentali della migrazione del naftalene dall'aria al latte contenuto in bottiglie di LDPE.

Questi sono alcuni esempi dell'evoluzione dei modelli predittivi che attualmente danno risultati molto positivi, tanto da

aver ottenuto l'autorizzazione all'uso da parte della normativa europea. La stessa UE nel 2003 ha finanziato un progetto della durata di 4 anni, detto Foodmigrosure, per creare un modello matematico adatto a stabilire la quantità di additivi che entrano in contatto con gli alimenti. Nel progetto è stata esaminata la migrazione di 13 sostanze chimiche considerando 5 polimeri plastici (3 di LDPE, 1 di HDPE e 1 di nylon) e 23 gruppi di alimenti suddivisi in tre categorie (acquosi, grassi, secchi). Dagli studi condotti su questi campioni sono state ricavate informazioni sul movimento degli additivi nella plastica, sulla quantità di sostanze contenute nei materiali d'imballaggio che contaminano gli alimenti e sul modo in cui gli agenti migranti si disperdono nel cibo, infine tali informazioni sono state sintetizzate in un unico modello matematico.

Conclusioni

L'imballaggio alimentare, negli ultimi decenni, ha raggiunto una certa importanza nella sicurezza alimentare a causa della possibilità di contaminazione dell'alimento da parte del materiale d'imballaggio. L'interazione tra le due fasi, infatti, può portare alla migrazione di sostanze chimiche, talvolta tossiche, presenti nel materiale d'imballaggio.

Per prevenire e controllare la contaminazione è necessario comprendere il meccanismo della migrazione e conoscere le caratteristiche del materiale (natura, uso, ecc.), dell'alimento a contatto (contenuto grassi, pH, ecc.) e della sostanza migrante (tossicità, funzione d'uso, prodotti di degradazione, ecc.).

A tale scopo sono state condotte molte ricerche che risultano esaurienti per comprendere il fenomeno della migrazione in generale ma insufficienti per capire il comportamento e la tossicità delle singole sostanze migranti. Per quanto concerne la tossicità, ad esempio, sono noti gli effetti tossici acuti di un migrante, ma non gli effetti di una prolungata esposizione a basse dosi e, in alcuni casi, i migranti sono sconosciuti in quanto prodotti di degradazione di molecole innocue, di impurità o risultato di pratiche non corrette.

Per lo studio della migrazione sono fondamentali i metodi analitici che servono all'industria e agli organi di controllo per le prove di conformità e l'applicazione dei limiti di legge e alle autorità per l'autorizzazione o la cancellazione delle sostanze da utilizzare e per

la valutazione e gestione del rischio di contaminazione. Attualmente i metodi sono lunghi e costosi, poco standardizzati e insufficienti rispetto al numero di possibili sostanze migranti. Data l'importanza dei metodi è necessario il miglioramento delle prestazioni e della velocità di quelli attuali e lo studio di nuovi. È, inoltre, importante un approccio multidisciplinare per combinare l'identificazione e la quantificazione di un migrante con i relativi studi tossicologici, di migrazione e di impiego.

Per aiutare i fabbricanti di imballaggi e gli organi di controllo, alle prese con prove di laboratorio lunghe e onerose, sono stati studiati e introdotti nella legislazione dei modelli matematici predittivi che permettono di valutare in modo semplice e veloce l'idoneità dei materiali e la contaminazione dell'alimento.

Per tutelare il consumatore, sia a livello nazionale sia a livello comunitario, è presente una legislazione esauriente, prudente e in continuo aggiornamento. Essa fissa dei limiti di migrazione per le sostanze presenti nei materiali d'imballaggio a contatto con gli alimenti sovrastimando la reale migrazione e, grazie agli studi condotti dell'EFSA, controlla la tossicità delle sostanze modificandone di limiti legali o impedendone l'impiego.

Un problema dell'attuale legislazione sono i limiti di migrazione che, nel caso di particolari gruppi di consumatori e di imballaggi con alto rapporto superficie/volume (piccole confezioni o pellicole), necessitano di una revisione. I bambini, ad esempio, bevono più latte degli adulti e di conseguenza il consumo degli alimenti, rispetto al peso corporeo, è più alto del modello convenzionale (1 kg alimento/60 kg peso corporeo) previsto per gli adulti.

Riassumendo, per ridurre il problema della contaminazione è necessario approfondire gli studi relativi ai possibili migranti, alla tossicologia, alle metodologie analitiche e ai modelli predittivi e rispettare le norme di legge e le più idonee condizioni di utilizzo. Ad esempio, per ridurre il rischio di migrazione di ftalati dalla pellicola in PVC è opportuno rispettare le indicazioni riportate sulla confezione, ovvero non porre a contatto con cibi grassi o cibi caldi in quanto l'elevato contenuto di grassi e l'elevata temperatura sono fattori che favoriscono la migrazione.

Per andare incontro alle richieste di sicurezza del consumatore gli studiosi e l'industria stanno cercando di realizzare prodotti esenti da sostanze pericolose o da possibili migrazioni. Sono stati studiati, ad esempio, materiali sostitutivi al PVC con le stesse prestazioni tecnologiche ma con plastificanti alternativi ai ftalati (es.: SwissFilm Diamant[®]), con plastificanti polimerici (Polimix[®]) o con plastificanti a base di oli vegetali e materiali in grado di eliminare l'uso di additivi incorporando le funzioni (es.:antiossidanti e lubrificanti) nella struttura molecolare.

A conclusione, per ridurre il problema della contaminazione degli alimenti da parte dei materiali d'imballaggio è fondamentale l'azione delle autorità per il continuo aggiornamento della legislazione, il controllo della sua applicazione e un'adeguata informazione; degli studiosi per l'approfondimento delle conoscenze sulle sostanze migranti e la scoperta di nuove soluzioni per i materiali e per i metodi d'identificazione e quantificazione; dei produttori per la realizzazione di prodotto conforme alle normative e dei consumatori per un adeguato utilizzo del prodotto.

Bibliografia

Bradley E. L., Speck D. R., Read W. A., Castle L. (2004) *Method of test and survey of caprolactam migration into foods packaged in nylon-6*. Food Additives and Contaminants, 21

Chizzolini R. (2004) Dispensa per il corso di “Ispezione e controllo degli alimenti di origine animale” per il corso di laurea in Medicina Veterinaria. Parma

EFSA (European Food Safety Authority) (2006) *Parere del gruppo di esperti scientifici AFC in merito al Bisfenolo A*, novembre 2006. Numero domanda EFSA-Q-2005-100
<http://www.efsa.europa.eu/it>

EFSA (European Food Safety Authority) (2006) *Parere del gruppo di esperti scientifici AFC in merito all'esposizione degli adulti all'olio di soia epossidato nei materiali a contatto con l'alimento*. The EFSA Journal, 332: 1-9marzo 2006

Flammia R. (2007) *Plastica e prodotti alimentari: nuove restrizioni*. Alimenti & Bevande, 5.5.2007:66-69

Franz R. (2006) *Modelling migration from plastics into foodstuffs as a novel and cost efficient tool for estimation of consumer*

exposure from food contact materials. Progetto finanziato dalla Commissione Europea (QLK1-CT2002-02390)

<http://www.foodmigrosure.com/>

Grob K., Pfenninger S., Pohl W., Laso M., Imhof D., Rieger K. (2007) *European legal limits for migration from food packaging materials*. Food Control, 18: 201-210

Guaita M., Ciardelli F., La Mantia F., Pedemonte, E. (1999) *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*. Pisa, Pacini Editore

Iascone P. (2004) *Dati e tendenze di mercato dell'industria degli imballaggi*. Istituto Italiano Imballaggio. ItaliaImballaggio 1-2/2004

Iascone P. e Iascone B. (2008) *Consuntivo generale 2007 dell'industria italiana dell'imballaggio*. Istituto Italiano Imballaggio.

<http://www.italiaimballaggio.it/>

Lau O.W., Wong S.K. (2000) *Contamination in food from packaging material*. Journal of chromatography A, 882: 255-270

Lorusso S. (1992) *L'imballaggio alimentare: materiali, tecnologie e problematiche ambientali*. Milano, Franco Angeli Editore

Milanello S. (2007) *Determinare la sicurezza degli imballaggi*. Packaging & design, giugno 2007: 80-82

Piergiovanni L. (2002) Dispensa per il corso di “Tecnologie del condizionamento dei prodotti agro-alimentari” per il corso di laurea in Scienze e Tecnologie Alimentari. Milano.

Pocas M., Hogg T. (2007) *Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods*. Trends in Food Science & Technology, 18: 219-230

Regione Veneto e ARPAV, *Dall'amianto alla zanzara: glossario dei rischi ambientali* Padova, 2005

Robertson G.L. (1993) *Food packaging: principles and practice*. New York, Marcel Dekker

Rossi L. (2006) *Current and future UE plastic and paper legislation*. Presentazione del 5 maggio 2006 per l'assemblea del gruppo G.S.I.C.A. Facoltà di Agraria. Milano

Sendòn García, R. Sanches Silva, A. Franz, R. Paseiro Losada, P. (2006) *Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials*. Trends in Food Science & Technology, 17: 354-366.

Severino L. (2005) Dispensa per il corso in “Tossicologia dei Residui negli Alimenti”. Dipartimento di Patologia e Sanità Animale. Napoli

Siracusa G. (2007) Dispensa per il corso di “Tecnologie di chimica applicata” per il corso di laurea specialistica in Ingegneria Meccanica. Catania

Tognon G. (2005): *Dal mercurio alla diossina: viaggio alla scoperta dei pericoli nel piatto.*

<http://www.wwf.it/>

1973. Decreto Ministeriale 21.3.1973. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. Gazzetta Ufficiale Italiana n. 104, 20 aprile.

2002 Direttiva CE del 6.8.2002 n. 72. Materiali e oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea n. 220, 15 agosto

2004. Regolamento CE 27.9.2004 n. 1935/2004. Materiali ed oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari, abrogazione delle direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea n. 338, 13 novembre

2005. Regolamento CE 18.9.2005 n. 1895. Restrizione all'uso di alcuni derivati epossidici in materiali e oggetti destinati a entrare in contatto con prodotti alimentari. Gazzetta ufficiale dell'Unione europea n. 302, 19 novembre

2006. Decreto Ministeriale 04.5.2006 n 227. Aggiornamento del decreto ministeriale 21 marzo 1973 per recepimento delle direttive 2004/1/CE, 2004/13/CE e 2004/19/CE. Gazzetta Ufficiale Italiana n 159, 11 luglio

2007. Direttiva CE 30.3.2007 n. 19. Modifica della direttiva 2002/72/CE e della direttiva 85/572/CEE. Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea n. 91, 31 marzo

Risorse da rete

<http://www.plastica.it/>

<http://www.print-pack.it/>

<http://www.italiaimballaggio.it>

<http://www.encarta.it/>